



**Etude de la coexistence du magnétisme et de la  
ferroélectricité dans les composés multiferroïques  
BiFeO<sub>3</sub> et Bi<sub>0.45</sub>Dy<sub>0.55</sub>FeO<sub>3</sub>**

Delphine Lebeugle

► **To cite this version:**

Delphine Lebeugle. Etude de la coexistence du magnétisme et de la ferroélectricité dans les composés multiferroïques BiFeO<sub>3</sub> et Bi<sub>0.45</sub>Dy<sub>0.55</sub>FeO<sub>3</sub>. Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, 2007. Français. <tel-00239463>

**HAL Id: tel-00239463**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00239463>**

Submitted on 5 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THESE DE DOCTORAT

présentée par

**Delphine LEBEUGLE**

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES  
de L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

Spécialité : Chimie des matériaux

**"Etude de la coexistence  
du magnétisme et de la ferroélectricité  
dans les composés multiferroïques  
 $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ "**

Soutenue le 19 Novembre 2007

Devant la commission d'examen:

**Agnès BARTHELEMY**, CNRS/Thalès, Palaiseau  
**Hichem DAMMAK**, Ecole Centrale Châtenay-Malabry  
**Wilfrid PRELLIER**, CRISMAT Caen  
**Hans SCHMID**, Université de Genève, Suisse  
**J-F SCOTT**, Université de Cambridge, Royaume-Uni  
**Michel VIRET**, CEA, Saclay  
**Dorothee COLSON**, CEA, Saclay

Présidente  
Rapporteur  
Rapporteur





*A mes parents...*





# Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay dans le Service de Physique de l'Etat Condensé, et je remercie Monsieur Eric Vincent de m'y avoir accueillie et de m'avoir permis de réaliser ce travail dans d'excellentes conditions.

Je tiens à remercier les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir juger ce travail de thèse : Pr. Hichem Dammak et Dr. Wilfrid Prellier pour avoir rapporté ce travail, Pr. Agnès Barthélémy pour la sympathique collaboration, Pr. Hans Schmid pour la correspondance scientifique que nous avons eue et pour ses précieuses remarques et enfin, Pr. J-F Scott pour avoir accordé beaucoup d'attention à notre travail et pour l'avoir valorisé à diverses occasions.

Je remercie tout particulièrement Dorothée Colson, de m'avoir guidé tout au long de ce travail, de m'avoir encouragé sans relâche et d'avoir toujours fait de mon travail de thèse, une priorité. La complicité établie durant ces trois années de thèse m'a énormément apporté tant d'un point de vue scientifique qu'humain. C'est avec beaucoup de regrets que je quitterai le bureau...

Je remercie Michel Viret d'avoir toujours su se rendre disponible pour mon travail et pour les innombrables discussions sans jamais perdre patience ni humour. Il m'a transmis son optimisme et sa persévérance sans lesquels je n'aurais pu résoudre le "casse-tête neutrons"...

Je remercie Pierre Bonville pour sa gentillesse, sa disponibilité et la patience avec laquelle il m'a initiée à la spectroscopie Mössbauer et au magnétisme. Je lui suis aussi reconnaissante d'avoir relu mon manuscrit avec autant d'attention et de rigueur.

Je remercie le reste du groupe : Anne Forget pour m'avoir fait bénéficier de tout son savoir-faire, pour sa gentillesse et pour m'avoir apporté son aide précieuse et quotidienne, Gwenaëlle Lebras-Jasmin pour les mesures de constante diélectrique mais aussi, pour avoir été là à chaque coup de blues... Florence Albenque pour ses conseils avisés et pour son expérience des contacts sur l'infiniment petit, Roland Tourbot pour m'avoir aidé lors des toutes premières manips. Enfin, merci à Nadine Genand-Riondet, ma bonne étoile...

Qu'Arsen Gukassov, sans qui le dernier chapitre de cette thèse n'existerait pas, trouve ici l'expression de ma reconnaissance. Je ne compte pas le temps consacré à l'amélioration des conditions de mesure pour observer le micral et aussi à l'apprentissage de la diffraction de neutrons sur monocristal. Je remercie également à cette occasion J-L. Meuriot et T. Robillard. Merci à Frédéric Ott pour son programme très performant et également à Gilles André pour les mesures par diffraction de neutrons sur poudre et pour sa gentillesse. Je remercie également tout le premier étage du LLB pour leur accueil chaleureux.

Je remercie le Professeur J-F Marucco de m'avoir fait découvrir le monde de la recherche à l'occasion d'un stage de maîtrise et de m'avoir fait confiance. Je remercie Virginie Viallet qui, sans le savoir, a été un modèle pour moi à l'origine de cette grande aventure...

Je remercie Philippe Monod de nous avoir permis d'utiliser le magnétomètre SQUID de l'ESPCI dans le cadre d'une collaboration très sympathique. Je tiens également à remercier Maximilien Cazayous et Ricardo Lobo ainsi que toute l'équipe d'Alain Sacuto pour les mesures par spectroscopies Raman et infrarouge sur nos monocristaux.

Je remercie amicalement Sylvie Poissonnet pour les innombrables caractérisations à la microsonde, pour son efficacité et pour les moments de suspense à chaque résultat... Je remercie Régis Guillot pour la caractérisation structurale au diffractomètre à 4 cercles des cristaux, de même que Xavier Legoff et Louis Ricard pour les avoir orientés.

Ce travail de thèse a été mené en collaboration avec l'unité mixte CNRS/Thalès et je remercie particulièrement Stéphane Fusil pour les mesures au microscope à piézoréponse. Merci à toute l'équipe: Agnès Barthélémy, Karim Bouzehouane, Hélène Béa et Manuel Bibès. Je n'oublie pas Richard Lebourgeois à Thalès pour les services mutuels que nous nous sommes rendus et pour la sympathique collaboration.

Je remercie le laboratoire LPCES de Patrick Berthet pour les outils mis à notre disposition et pour les essais de synthèse au four à image. Merci à Guy Dhalenne pour sa bonne humeur, sa gentillesse et pour les heures passées à surveiller les croissances cristallines, merci également à Romuald Saint-Martin.

J'ai une pensée toute particulière pour le groupe Nanomagnétisme, qui m'a "adoptée" et avec qui j'ai partagé de nombreux moments... Merci à Nicolas Bizière pour les crises de fous rires et les pauses thé du bon vieux temps.

J'adresse aussi des remerciements particuliers à tous les amis doctorants et stagiaires pour leur sympathie et pour le soutien mutuel que nous nous sommes apportés : Hedwige P., Anne-Laure W., Rémy L.B., Hadrien D., Aymen B. et tous les autres... un clin d'œil à Lorraine T. et Sophie L. Merci à Fabien Portier les nombreux conseils prodigués lors des trajets Saclay-Paris au son du reggae.

J'exprime ma gratitude à l'ensemble du SPEC, service certainement inégalable pour sa bonne ambiance, et dans lequel travailler devient un plaisir...

Je remercie mes amis et ma famille pour leur soutien et leurs encouragements. Une pensée particulière à Sophie V., Cendrine M., Sandrine J., Delphine L. et Delphine T.. Merci à Micheline, mon ancienne institutrice et son mari Momo pour le voyage inoubliable de ma thèse. Ne faut-il pas aimer l'école pour être encore étudiante à 27 ans ? Une douce pensée à Harry et Léna qui partagent ma vie depuis un an.

Enfin, je remercie mes parents qui ont toujours eu confiance en moi et qui m'ont permis de poursuivre de longues études. Je remercie également Arnaud et Franck, mes deux frères "ange-gardiens".

## Introduction

La découverte en 1958 par des physiciens russes de composés de structure pérovskite contenant des ions fer a ouvert une nouvelle voie de recherche dans le domaine des matériaux, à savoir l'étude du couplage entre magnétisme et ferroélectricité au sein d'un même système<sup>1</sup>. Si l'application d'un champ magnétique peut induire une polarisation électrique au sein de certains matériaux, comme suggéré par Landau et Lifshitz en 1958 puis mis en évidence expérimentalement quelques années plus tard<sup>2, 3, 4</sup>, on peut également imaginer que l'existence d'un champ magnétique interne peut induire une modification de la polarisation au sein d'un composé magnétique et ferroélectrique. Il en va de même de l'action d'un champ électrique interne sur l'aimantation. Le caractère spontané de cet effet magnétoélectrique lui vaut le nom d'effet ferromagnétoélectrique<sup>5</sup>.

Au début des années 90, ces matériaux susceptibles de présenter un effet ferroélectromagnétique sont appelés "multiferroïques" pour rendre compte des propriétés "ferroïques" qu'ils présentent<sup>6</sup>. Aujourd'hui, le terme s'est étendu à tous les matériaux contenant au moins deux des propriétés de magnétisme, ferroélectricité et/ou ferroélasticité<sup>7</sup>. La coexistence de ces propriétés est rare au sein d'un même composé. C'est pourtant le cas de certains oxydes de structure pérovskite contenant des ions magnétiques. Les oxydes pérovskites sont connus pour les nombreuses propriétés physiques et chimiques qu'ils présentent et nombre d'entre eux sont ferroélectriques, c'est pourquoi ils ont été et sont encore très étudiés dans le cadre de l'étude du couplage entre ordre magnétique et ordre électrique. Il existe également d'autres types de structure et l'on dénombre près d'une soixantaine de matériaux multiferroïques<sup>5</sup>. Jusqu'à présent, ceux-ci ne sont considérés que comme « curiosités de laboratoire », intéressants pour leur double propriété et l'étude du couplage ferroélectromagnétique. Plus rares encore sont ceux qui possèdent cette double propriété à température ambiante. Le composé BiFeO<sub>3</sub> est un de ceux-là, de même que certains composés dérivés, dans lesquels le bismuth est substitué par une terre rare.

La première mise en évidence du couplage entre ordre magnétique et ordre ferroélectrique a été mise en évidence sur des monocristaux de boracites en 1966<sup>8</sup>. Depuis, il a été démontré sur plusieurs autres systèmes (BaMnF<sub>4</sub>, YMnO<sub>3</sub>, BiMnO<sub>3</sub>, BiFeO<sub>3</sub>, TbMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>...) que les deux paramètres d'ordre sont couplés et donc que l'application d'un champ électrique peut affecter l'état magnétique du système<sup>9, 10, 11, 12, 13</sup>. Sur le plan fondamental, il est très intéressant de tenter de comprendre les interactions mises en jeu et en particulier leur interférence. La richesse de ces matériaux fait qu'aujourd'hui de nombreuses études sont menées afin d'étudier l'aspect fondamental de la coexistence de ces propriétés physiques, mais aussi en vue de leur application potentielle. En effet, la bifonctionnalité de ces matériaux permet d'envisager des applications mêlant deux domaines importants jusqu'alors distincts : l'électronique de spin en plein essor dans le domaine de l'information (têtes de lecture) et la technologie des ferroélectriques dont les utilisations sont multiples (transducteurs, capacitances, mémoires)<sup>14</sup>. De ce point de vue, le composé BiFeO<sub>3</sub> et ses dérivés sont des candidats de choix.

Dans le but d'observer expérimentalement le couplage entre aimantation et polarisation spontanées à température ambiante dans les composés multiferroïques, nous avons choisi d'étudier les deux composés  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{Bi}_{0,45}\text{Dy}_{0,55}\text{FeO}_3$ . En effet, nous avons vérifié qu'ils sont ferroélectriques et possèdent un ordre magnétique à longue distance à température ambiante.

Le caractère ferroélectrique et la nature de la structure magnétique du composé  $\text{BiFeO}_3$  a longtemps été un sujet de controverses. Un des objectifs de ce travail a été de clarifier sur monocristal les propriétés magnétiques et électriques mises en évidence sur les échantillons polycristallins.

D'un point de vue expérimental, la ferroélectricité à température ambiante du composé  $\text{BiFeO}_3$  est difficile à mettre en évidence. Des mesures électriques effectuées il y a quelques dizaines d'années sur la solution solide  $\text{BiFeO}_3\text{-Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  montrent qu'il existe une polarisation spontanée dans  $\text{BiFeO}_3$  en dessous de la température de Curie 1143K<sup>15</sup>. Jusqu'alors les matériaux massifs synthétisés étaient trop conducteurs à température ambiante pour obtenir des cycles de polarisation électrique sans l'effet de paramètres physico-chimiques extrinsèques. Depuis, des progrès ont été faits pour améliorer la résistivité des échantillons massifs et un cycle de polarisation a été mesuré à température ambiante sur des échantillons frittés de  $\text{BiFeO}_3$ , les auteurs estiment la polarisation électrique de l'ordre de 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ <sup>16</sup>. Cependant, jusqu'à aujourd'hui, aucun cycle de polarisation à température ambiante sur des monocristaux de  $\text{BiFeO}_3$  n'a été mesuré.

Concernant les propriétés magnétiques du composé  $\text{BiFeO}_3$ , des études en diffraction de neutrons sur poudre ont montré que le composé est antiferromagnétique avec une organisation en spirale cycloïdale des moments magnétiques du  $\text{Fe}^{3+}$ <sup>17</sup>. Cependant récemment, il a été suggéré que trois modèles de structure magnétique peuvent rendre compte du spectre expérimental obtenu par diffraction des neutrons sur poudre : une structure cycloïdale non déformée, une structure elliptique et également une structure sinusoïdale<sup>18</sup>. Des mesures sur monocristal étaient nécessaires pour trancher quant à la structure magnétique du composé.

Enfin, d'un point de vue magnétoélectrique, il a été mis en évidence à température ambiante un couplage entre l'ordre magnétique et l'ordre électrique sur des couches minces de  $\text{BiFeO}_3$ <sup>19</sup>. Les auteurs mettent en évidence une corrélation entre les domaines électriques et les domaines antiferromagnétiques à l'aide d'images de très haute résolution. Une étude par diffraction des neutrons sous champ électrique sur monocristal permettrait de préciser la modification de ces structures en domaines et la modification éventuelle des paramètres de la cycloïde, uniquement présente dans les échantillons massifs..

Dans le composé  $\text{BiFeO}_3$ , l'effet magnétoélectrique observé est de second ordre à cause des contraintes de symétrie liée à la structure cycloïdale<sup>20</sup>. C'est pourquoi, nous substituons le bismuth par le dysprosium, le composé devient alors un antiferromagnétique 'pur' et l'observation d'un effet magnétoélectrique linéaire de premier ordre est alors possible<sup>21</sup>. Très peu d'articles concernent le composé  $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$  et nous avons choisi d'approfondir l'étude du composé  $\text{Bi}_{0,45}\text{Dy}_{0,55}\text{FeO}_3$ , très prometteur du point de vue magnétoélectrique puisqu'il a été montré qu'à 77K, c'est la composition pour laquelle le signal magnétoélectrique est le plus fort<sup>21, 22</sup>. Néanmoins, l'étude du couplage entre l'ordre magnétique et l'ordre électrique à température ambiante n'a pu être menée jusqu'à présent sur ces cristaux "trop conducteurs".

Une bonne compréhension de ces matériaux repose sur la qualité des échantillons synthétisés. C'est ici le rôle de la chimie du solide : tout d'abord, synthétiser les composés purs et substitués sous forme polycristalline pour étudier certaines de leurs propriétés physiques puis, élaborer des cristaux pour étudier les propriétés intrinsèques de ces matériaux anisotropes.

Ce mémoire est composé de cinq chapitres, dont le premier est un chapitre introductif qui rappelle quelques notions utiles à la compréhension de la suite de ce manuscrit. Je décris les principales caractéristiques des propriétés de ferroélectricité, de magnétisme et de couplage magnétoélectrique, qui existent au sein des composés multiferroïques et je fais également un état de l'art non exhaustif des mesures magnétoélectriques faites jusqu'à présent sur divers composés multiferroïques.

Dans un second chapitre, je décris les procédures mises en œuvre pour synthétiser les deux composés multiferroïques  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  sous forme polycristalline et monocristalline. Je détaille également les méthodes de caractérisations structurale par diffraction des RX et chimique par microanalyse électronique. Je montre aussi que l'étude par calorimétrie à balayage différentielle associée à une étude par diffraction des RX en température a permis de préciser les différentes transitions structurales de  $\text{BiFeO}_3$  et la température de Curie électrique.

Le troisième chapitre est consacré à la mise en évidence de la ferroélectricité à température ambiante des deux composés  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ . Les domaines ferroélectriques dans le composé  $\text{BiFeO}_3$  ont été observés au microscope optique en lumière polarisée, de même que leur évolution sous champ électrique. Des domaines ferroélectriques ont également été écrits puis imagés au microscope à force atomique à réponse piézoélectrique (PFM) dans les composés  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ . Je décris également les modes de vibration de réseaux dans le composé  $\text{BiFeO}_3$  mis en évidence par spectroscopie Raman et les modifications de ces modes de vibration sous champ électrique. Je présente enfin les cycles d'hystérésis électriques obtenus sur le composé  $\text{BiFeO}_3$  par mesure locale au PFM et par des mesures macroscopiques de courants de charge ainsi que leur évolution après plusieurs cyclages électriques.

Le quatrième chapitre rassemble nos résultats sur les propriétés magnétiques de  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ . Après avoir décrit chacune des deux structures magnétiques obtenues par diffraction des neutrons, je détaille l'allure des courbes d'aimantation obtenues par magnétométrie SQUID sur poudre et sur monocristal. Le dernier paragraphe concerne l'étude des composés  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  par spectroscopie Mössbauer sur  $^{57}\text{Fe}$ . Dans cette étude, nous avons cherché à savoir si la structure magnétique cycloïdale du composé  $\text{BiFeO}_3$  modifie le champ hyperfin et par conséquent le spectre Mössbauer. Enfin, le spectre Mössbauer de  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  est présenté et comparé au spectre de  $\text{BiFeO}_3$ .

Le dernier chapitre concerne l'étude du couplage entre l'ordre magnétique et l'ordre électrique dans le composé  $\text{BiFeO}_3$  à température ambiante. Pour cela, nous avons étudié l'influence du champ magnétique sur la susceptibilité électrique et sur les cycles de polarisation électrique. Nous avons également effectué l'étude inverse, à savoir l'influence du champ électrique sur l'aimantation par magnétométrie SQUID et sur la structure magnétique par diffraction des neutrons.

Enfin, nous concluons ce manuscrit en rappelant les principaux résultats que nous avons obtenus lors de ce travail de recherche.

## Bibliographie

---

- <sup>1</sup> G. A. Smolenskii, A.I. Agranovskaya, V. A. Isupov, Soviet Physics. Solid State, **1**, 149 (1959)
- <sup>2</sup> Landau et Lifshitz, Electrodynamics of Continuous Media, Pergamon (1958)
- <sup>3</sup> D.N. Astrov, Soviet Physics-JETP, **11**, 708 (1960)
- <sup>4</sup> G.T. Rado, Physical Review Letters, **13** N°10, 335 (1964)
- <sup>5</sup> G.A. Smolenskii, I.E. Chupis, Soviet Physics Uspekhi, **25**(7), 475 (1982)
- <sup>6</sup> H. Schmid, Ferroelectrics, **162**, 317 (1994)
- <sup>7</sup> W. Erenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott, Nature, **442**, 759 (2006)
- <sup>8</sup> E. Asher, H. Rieder, H. Schmid, H. Stössel, Journal of Applied Physics, **37**, 1404 (1966)
- <sup>9</sup> G.A. Samara, J.F. Scott, Solid State Communication, **21**, 167 (1977)
- <sup>10</sup> T. Lottermoser, T. Lonkai, U. Amann, D. Hohlwein, J. Ihringer, M. Fiebig, **430**, 541 (2004)
- <sup>11</sup> T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, Y. Tokura, Physical Review B, **67**, 180401 (2003)
- <sup>12</sup> T. Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche, K. Lee, M. Barry, A. Doran, M.P. Cruz, Y.H. Chu, C. Ederer, N.A. Spaldin, R.R. Das, D.M. Kim, S.H. Baek, C.B. Eom, R. Ramesh, Nature materials **5**, 823 (2006)
- <sup>13</sup> N. Hur, S. Park, P.A. Sharma, J.S. Ahn, S. Guha, S-W. Cheong, Nature, **429**, 392 (2004)
- <sup>14</sup> M. Gajek, M. Bibès, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, A. Fert, Nature Materials, **6**, 296 (2007)
- <sup>15</sup> R.T. Smith, G.D. Achenbach, R. Gerson, W.J. James, J. Appl. Phys. **39** N°1, 70 (1968)
- <sup>16</sup> V.V. Shvartsman, W. Kleemann, R. Haumont, J. Kreisel, Applied Physics Letters, **90**, 172115 (2007)
- <sup>17</sup> I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, E. Steichele, Journal of Physics C: Solid State Physics **15**, 4835 (1982)
- <sup>18</sup> R. Przenioslo, M. Regulski, I. Sosnowska, Journal of The Physical Society of Japan, **75**, N°8, 084718-1 (2006)
- <sup>19</sup> T. Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche, K. Lee, M. Barry, A. Doran, M.P. Cruz, Y.H. Chu, C. Ederer, N.A. Spaldin, R.R. Das, D.M. Kim, S.H. Baek, C.B. Eom, R. Ramesh, Nature materials **5**, 823 (2006)
- <sup>20</sup> A.M. Kadomtseva, A.K. Zvezdin, Yu.F. Popov, A.P. Pyatakov, G.P. Vorob'ev, JETP Letters, **79** N°11, 571 (2004)
- <sup>21</sup> Z.V. Gabbasova, M.D. Kuz'min, A.K. Zvezdin, I.S. Dubenko, V.A. Murashov, D.N. Rakov, Physics Letters A, **158**, 491 (1991)
- <sup>22</sup> V.A. Murashov, D.N. Rakov, V.M. Ionov, I.S. Dubenko, Y.V. Titov, Ferroelectrics, **162**, 11 (1994)

<b>Glossaire .....</b>	<b>15</b>
<b>Chapitre 1 : Ferroélectricité, magnétisme et couplage magnétoélectrique .....</b>	<b>17</b>
<b>I - Propriétés électriques .....</b>	<b>17</b>
1 - Phase paraélectrique .....	17
2 - Ferroélectricité.....	20
a - Définition.....	20
b - Transitions de phase .....	20
c - Phase ferroélectrique .....	21
d - Domaines ferroélectriques et cycle d'hystérésis .....	22
3 - Piézoélectricité .....	24
4 - Les pérovskites .....	24
<b>II - Propriétés magnétiques.....</b>	<b>26</b>
1 - Phase paramagnétique .....	26
2 - Interaction d'échange et anisotropie.....	27
3 - Ferromagnétisme .....	28
4 - Antiferromagnétisme .....	29
5 - Ferromagnétisme faible ou antiferromagnétisme non compensé .....	31
6 - Ferrimagnétisme .....	33
<b>III - Le couplage magnétoélectrique.....</b>	<b>34</b>
1 - Quelques définitions .....	34
2 - Aspects théoriques.....	35
a - Symétrie magnétique et cristalline.....	35
b - Couplages magnétoélectriques direct et indirect .....	37
c - Théorie thermodynamique de Landau .....	37
d - Ferroélectricité impropre dans les structures magnétiques cycloïdales .....	39
3 - Aspects pratiques: état de l'art .....	39
a - Les boracites .....	40
b - Les composés du type $\text{BaMF}_4$ .....	40
c - Les structures spinelles .....	41
d - Les pérovskites .....	41
e - Les structures du type $\text{RMn}_2\text{O}_5$ .....	43
f - Les structures en couches .....	44
4 - Vers les applications... ..	45
<b>Bibliographie.....</b>	<b>47</b>
<b>Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation physico-chimique des composés <math>\text{BiFeO}_3</math> et <math>\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3</math> .....</b>	<b>49</b>
<b>I - Synthèse et caractérisation de <math>\text{BiFeO}_3</math> sous forme de poudre .....</b>	<b>49</b>
1 - Réaction en phase solide.....	49
a - Diagramme de phase $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .....	49
b - Etude des cinétiques de réactions .....	51
c - Protocole expérimental .....	52
2 - Caractérisation par diffraction des rayons X .....	53



3 - Structure cristalline.....	54
4 - Etude par thermogravimétrie .....	56
5 - Mise en évidence des transitions structurales .....	56
6 - Conclusion.....	59
<b>II - Synthèse et caractérisation de monocristaux de BiFeO<sub>3</sub>.....</b>	<b>60</b>
1 - Technique de croissance en flux.....	60
a - Protocole expérimental .....	62
b - Morphologie des cristaux .....	63
2 - Analyse chimique à la microsonde électronique .....	64
a - Principe.....	64
b - Résultats .....	65
3 - Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.....	65
4 - Conclusion.....	68
<b>III - Synthèse et caractérisation de Bi<sub>0.45</sub>Dy<sub>0.55</sub>FeO<sub>3</sub> sous forme de poudre .....</b>	<b>68</b>
1 - Réaction en phase solide.....	69
2 - Caractérisation par diffraction des rayons X et structure cristalline .....	69
3 - Etude de la stœchiométrie.....	71
4 - Conclusion.....	71
<b>IV - Synthèse et caractérisation de monocristaux de Bi<sub>0.45</sub>Dy<sub>0.55</sub>FeO<sub>3</sub>.....</b>	<b>72</b>
1 - Technique de croissance en flux.....	72
2 - Analyse chimique à la microsonde électronique .....	74
3 - Conclusion.....	74
<b>Bibliographie.....</b>	<b>75</b>
<b>Chapitre 3 : Propriétés ferroélectriques de monocristaux de BiFeO<sub>3</sub> et Bi<sub>0.45</sub>Dy<sub>0.55</sub>FeO<sub>3</sub>.....</b>	<b>77</b>
<b>I - Origine de la ferroélectricité dans le composé BiFeO<sub>3</sub>.....</b>	<b>77</b>
1 - Distorsions structurales.....	77
2 - Observation des domaines ferroélastiques au microscope optique en lumière polarisée.....	84
a - Le principe du microscope polarisant .....	85
b - Observation des monocristaux synthétisés .....	85
c - Observation sous application d'un champ électrique .....	87
3 - Mise en évidence de domaines polaires opposés par attaque chimique à l'acide nitrique .....	91
a - Principe de la technique .....	91
b - Observation d'un cristal polydomaine après application d'un champ électrique.....	92
4 - Conclusion.....	96
<b>II - Spectroscopie Raman vibrationnelle sous champ électrique sur un monocristal de BiFeO<sub>3</sub>.....</b>	<b>97</b>
1 - Principe et approche théorique .....	97
2 - Partie expérimentale .....	101
a - Dispositif expérimental.....	101
b - Mise en évidence des dynamiques de réseau.....	103
c - Déplacements des modes de vibration sous champ électrique.....	106
3 - Conclusion.....	108

<b>III - Mesure locale au PFM de monocristaux de <math>\text{BiFeO}_3</math> et <math>\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3</math></b>	<b>108</b>
1 - Principe de la technique.....	108
2 - Ecriture et observation des domaines ferroélectriques de monocristaux de $\text{BiFeO}_3$ et $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$	110
a - Préparation.....	110
b - Observations sur un monocristal de $\text{BiFeO}_3$ .....	110
c - Monocristal de $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ .....	112
3 - Cycle d'hystérésis local de réponse piézoélectrique de monocristaux de $\text{BiFeO}_3$ .....	113
a - Cycle d'hystérésis à réponse piézoélectrique .....	113
b - Quelques formules utiles .....	114
c - Effet de pointe .....	114
4 - Conclusion.....	115
<b>IV - Mesure macroscopique des courants de charge de monocristaux de <math>\text{BiFeO}_3</math></b>	<b>116</b>
1 - Principe de la mesure.....	116
a - Schéma du montage.....	116
2 - Premiers cycles de polarisation à température ambiante .....	117
3 - Evolution des paramètres après plusieurs cycles .....	119
4 - Conclusion.....	121
<b>Bibliographie.....</b>	<b>122</b>
<b>Chapitre 4 : Propriétés magnétiques des composés <math>\text{BiFeO}_3</math> et <math>\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3</math></b>	<b>125</b>
<b>I - Propriétés magnétiques de <math>\text{BiFeO}_3</math></b>	<b>125</b>
1 - Structure magnétique cycloïdale.....	125
2 - Principe du magnétomètre SQUID .....	126
3 - Courbes d'aimantation à 300 K sur une poudre de $\text{BiFeO}_3$ .....	126
4 - Courbes d'aimantation à 300 K sur un monocristal de $\text{BiFeO}_3$ .....	127
5 - Conclusion.....	128
<b>II - Propriétés magnétiques de <math>\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3</math></b>	<b>129</b>
1 - Structure magnétique de $\text{DyFeO}_3$ .....	129
2 - Mise en évidence de la structure magnétique de $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ par diffraction des neutrons .....	130
3 - Courbes d'aimantation à 300 K d'une poudre de $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ .....	131
4 - Conclusion.....	132
<b>III - Spectroscopie Mössbauer sur <math>^{57}\text{Fe}</math></b>	<b>133</b>
1 - Quelques notions théoriques et définitions' .....	133
2 - Dispositif expérimental.....	136
3 - Mise en évidence de l'anisotropie hyperfine dans $\text{BiFeO}_3$ .....	137
a - Interprétation de l'élargissement des raies .....	138
b - Interprétation de l'asymétrie du spectre .....	139
c - Evolution du champ hyperfin en fonction de la température et détermination de $T_N$ .....	140
4 - Comparaison avec $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ .....	141
5 - Conclusion.....	142
<b>Bibliographie.....</b>	<b>143</b>

<b>Chapitre 5 : Etude magnétoélectrique sur des monocristaux de <math>\text{BiFeO}_3</math></b>	<b>145</b>
<b>I - Symétrie et interaction magnétoélectrique dans <math>\text{BiFeO}_3</math></b>	<b>146</b>
<b>II - Mesure d'aimantation sous champ électrique au magnétomètre SQUID</b>	<b>148</b>
1 - Dispositif	148
2 - Mesures et résultats	150
a - Courbes d'aimantation en fonction de l'orientation du champ magnétique appliqué	150
b - Courbes d'aimantation en fonction du champ électrique appliqué	151
3 - Conclusion	152
<b>III - Mesure de cycle d'hystérésis P(E) en fonction du champ magnétique</b>	<b>153</b>
<b>IV - Mesure de la constante diélectrique en fonction du champ magnétique</b>	<b>154</b>
1 - Quelques rappels	154
2 - Historique	155
3 - Mesures et résultats	155
<b>V - Conclusion des trois mesures magnétoélectriques</b>	<b>156</b>
<b>VI - Etude magnétoélectrique par diffraction de neutrons sur un monocristal de <math>\text{BiFeO}_3</math> à température ambiante.</b>	<b>157</b>
1 - Partie expérimentale	158
2 - Structure nucléaire de $\text{BiFeO}_3$	159
3 - Structure magnétique en spirale cycloïdale de $\text{BiFeO}_3$	160
a - Modèle proposé par I. Sosnowska et al. à partir de données de diffraction de neutrons sur poudre.	160
b - Mise en évidence d'un domaine antiferromagnétique unique	164
c - Conclusion	169
4 - Etude magnétoélectrique	170
a - Etude du couplage entre domaine magnétique et domaine ferroélectrique	170
b - Conclusion	180
<b>Bibliographie</b>	<b>181</b>
<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>183</b>

## Glossaire

**Antiferromagnétique:** matériau dans lequel l'interaction d'échange entre les moments magnétiques tend à aligner deux sous-réseaux ferromagnétiques voisins dans des directions opposées. Dans un tel système, l'aimantation macroscopique est nulle.

**Ferrimagnétique:** matériau possédant deux sous-réseaux ferromagnétiques de nature différente en interaction antiferromagnétique entre eux conduisant à l'apparition d'un moment non compensé.

**Ferromagnétique:** matériau possédant une aimantation spontanée qui peut être renversée par un champ magnétique.

**Ferromagnétisme faible:** les deux sous-réseaux en interaction antiferromagnétique sont légèrement inclinés entraînant l'apparition d'un petit moment ferromagnétique.

**Piézoélectricité (effet linéaire) :** seuls les matériaux non-centrosymétriques peuvent présenter cette propriété selon laquelle la polarisation est proportionnelle à la contrainte appliquée (effet direct) et la déformation est proportionnelle au champ électrique appliqué (effet inverse). Dans le cas où les déformations et contraintes sont faibles, on peut se limiter à ce seul effet du premier ordre.

**Electrostriction (effet quadratique) :** tous les matériaux peuvent manifester cette propriété selon laquelle la déformation est proportionnelle aux produits des composantes du champ électrique appliqué (effet inverse). On observe cet effet du second ordre quand les déformations et contraintes sont importantes.

**Fatigue:** dégradation d'un matériau soumis à des champs électriques élevés ( $E > E_C$ ).

**Ferroélastique:** matériau présentant une déformation spontanée qui peut être modifiée par application d'une contrainte mécanique.

**Ferroélectrique:** matériau possédant une polarisation spontanée qui peut être renversée par un champ électrique.

**Ferroélectrique impropre:** matériau possédant une polarisation spontanée due à une structure magnétique cycloïdale.

**Piézoélectrique:** matériau capable de transformer une énergie mécanique en une énergie électrique et inversement.

**Matériau polaire:** matériau dont le barycentre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives conduisant à l'apparition d'un moment dipolaire électrique.

**Pyroélectrique:** matériau possédant une polarisation spontanée qui dépend de la température.

**Tension de claquage:** tension maximale au dessus de laquelle un arc se propage entre les bornes de l'échantillon entraînant sa détérioration.

**Couplage magnétoélectrique :** influence d'un champ magnétique sur la polarisation électrique d'un matériau et/ou influence d'un champ électrique sur l'aimantation d'un matériau.

**Effet magnétoélectrique :** au sens de Landau et Lifshitz, il consiste au développement d'une aimantation induite sous l'application d'un champ électrique (noté effet  $ME_E$ ) et/ou au développement d'une polarisation électrique induite sous l'application d'un champ magnétique (noté effet  $ME_H$ ). Par exemple, l'expression de la polarisation électrique en fonction du champ magnétique dans une théorie thermodynamique fait apparaître des termes linéaires ( $P$  est proportionnelle à  $H$ ) et quadratiques ( $P$  est proportionnelle à  $H^2$  ou  $EH$ ).

**Multiferroïque:** matériau possédant au moins deux des quatre propriétés suivantes : ferroélasticité, ferroélectricité, ferromagnétisme, ferrotoroïdité.

**Moment toroïdal :** un moment toroïdal est associé à un arrangement circulaire des moments magnétiques

**Ferrotoroïdique**<sup>1, 2</sup> : matériau dans lequel les moments magnétiques toroïdaux sont alignés de manière coopérative et spontanée. Dans un matériau ferrotoroïdique, il est possible d'induire une aimantation par l'application d'un champ électrique et inversement, induire une polarisation électrique par l'application d'un champ magnétique. A cause de cette nature type vortex, la ferrotoroïdité est intimement liée à l'antiferromagnétisme (de même que la plupart des ferroélectriques sont aussi ferroélastiques). C'est pourquoi, il a été récemment proposé cet ordre comme le quatrième ordre des multiferroïques qui regrouperait les antiferromagnétiques ferroélectriques.

---

<sup>1</sup> C. Ederer, N. A. Spaldin, Physical Review B, **76**, 214404 (2007)

<sup>2</sup> B. B. V. Aken, J-P. Rivera, H. Schmid, M. Fiebig, Nature, **449**, 702 (2007)

## Chapitre 1

### Ferroélectricité, magnétisme et couplage magnétoélectrique

Le but de ce chapitre est d'introduire les notions de base essentielles à la bonne compréhension du manuscrit. Il se divisera en trois paragraphes. Premièrement, je rappellerai les principales propriétés d'un composé ferroélectrique. Puis, je détaillerai les différents ordres magnétiques que l'on peut trouver au sein des matériaux multiferroïques. Enfin, je définirai le couplage magnétoélectrique, d'abord d'un point de vue théorique puis d'un point de vue expérimental en dressant une liste des principaux composés multiferroïques qui ont été étudiés et ceux qui le sont actuellement.

#### I - Propriétés électriques

Ce paragraphe rappelle les notions utiles à la compréhension du phénomène de ferroélectricité. Dans un premier temps, je rappellerai les caractéristiques d'une phase paraélectrique, présente au dessus de  $T_C$ , telles que la polarisation, l'induction et la susceptibilité électriques. Je définirai ensuite la ferroélectricité et montrerai que les oxydes de structure pérovskite sont de bons candidats à l'existence de la ferroélectricité.

##### 1 - Phase paraélectrique

D'après les équations de Maxwell locales dans un diélectrique, on peut définir une relation entre le champ électrique macroscopique (ou champ moyen)  $E$ , la polarisation  $P$  due aux charges liées présentes dans le matériau (les dipôles électriques) et l'induction électrique  $D$  des charges libres à la surface de l'échantillon :

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide.

En réalité, dans le champ électrique total  $E$ , il faut distinguer le champ appliqué  $E_0$  du champ dépolarisant  $E_d$  qui vient du fait que les matériaux sont des objets finis. Il existe donc une discontinuité de surface qui se traduit par l'existence d'une densité de charges surfaciques sur la surface extérieure de l'échantillon. Cette densité crée un champ induit  $E_d$  opposé au champ appliqué  $E_0$ . Le champ  $E_d$  est dû aux dipôles de l'échantillon, le champ  $E_0$  aux sources extérieures. On peut alors écrire la relation:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_d \text{ avec } \mathbf{E}_d = - \tilde{\mathbf{N}} \mathbf{P} / \epsilon_0$$

où  $\tilde{\mathbf{N}}$  est le tenseur du champ dépolarisant qui dépend de la forme de l'échantillon.

Au dessus de la température de transition et pour des champs faibles, la polarisation (ou densité de moment dipolaire par unité de volume) en phase paraélectrique obéit à une relation linéaire sous l'application d'un champ électrique:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_E \mathbf{E}$$

où  $\chi_E$  est le tenseur de susceptibilité diélectrique. Il s'agit d'un tenseur qui peut se réduire à un facteur multiplicatif dans le cas d'un système isotrope.

### **Constante diélectrique ou permittivité**

On utilise aussi la permittivité ou constante diélectrique  $\epsilon$  pour définir la réaction du matériau à un champ électrique appliqué. Cette perméabilité relie l'induction  $D$  à l'excitation  $E$  :

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \epsilon_0 \chi_E \mathbf{E} = \epsilon_0 (1 + \chi_E) \mathbf{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E}$$

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$$

où  $\epsilon_r$  est la constante diélectrique relative qui se définit comme la permittivité  $\epsilon$  normalisée par celle du vide  $\epsilon_0$ .

Cette notion de permittivité est importante car elle reflète la variation de la polarisation induite par le champ électrique ainsi que les faibles déplacements des parois de domaines. Il existe donc plusieurs façons d'exprimer la permittivité, il y a :

- la permittivité effective :  $\epsilon_{\text{eff}} = D/E$
- la permittivité relative :  $\epsilon_r = \epsilon_{\text{eff}} / \epsilon_0$
- la permittivité différentielle :  $\epsilon_{\text{diff}} = (\partial D / \partial E)_{E_0}$

### **Polarisabilité par déformation**

Quand un matériau isolant **non polaire** est soumis à un champ électrique, les forces coulombiennes qui s'exercent sur les ions de signes opposés sont en sens inverse de telle sorte que ces ions tendent à s'écarter les uns des autres; cette action est contrebalancée par les forces de cohésion du cristal. Les déplacements en sens inverse des charges positives et négatives sous l'action du champ électrique se traduisent par l'apparition d'un moment dipolaire. La polarisabilité, propriété atomique, se définit par rapport au champ électrique local en un atome, à distinguer du champ électrique macroscopique. Le champ local en un atome est la somme du champ macroscopique  $\mathbf{E}$ , du champ dipolaire (ou champ de Lorentz)  $\mathbf{E}_2$  ( $\mathbf{E}_2 = \mathbf{P}/3\epsilon_0$  pour une cavité sphérique) et du champ  $\mathbf{E}_3$  des dipôles de la cavité (il est nul pour un site cubique mais peut être calculé pour chaque structure cristallographique). La polarisabilité d'un atome en fonction de ce champ local est ainsi définie :

$$\mathbf{p}_i = \alpha_{ij} \mathbf{E}_{j \text{ local}}$$

où  $\alpha_{ij}$  est le tenseur de polarisabilité.

Pour ramener cette polarisabilité à l'échelle macroscopique, on peut exprimer approximativement la polarisation comme la somme des moments dipolaires:

$$\mathbf{P} = N \sum_j \mathbf{p}_j$$

où  $N$  est le nombre de maille par unité de volume.

La polarisabilité a plusieurs origines : électronique (indépendante de la température, elle est due à la déformation du nuage électronique sous l'action du champ électrique et existe donc dans tous les composés), ionique (dépendante de la température, elle se manifeste par le déplacement des ions sous l'action du champ électrique et existe dans les ferroélectriques à transition de type displacive) et enfin dipolaire (dépendante de la température, elle se caractérise par une orientation des dipôles sous champ électrique et existe donc dans les matériaux ferroélectriques à transition de type ordre-désordre).

**Loi de Curie**

Dans la phase paraélectrique, à champ faible, c'est l'énergie d'agitation thermique qui l'emporte sur l'action de la polarisation du champ électrique. Dans ce cas, le matériau présente une susceptibilité positive, qui varie avec la température. On observe donc un début d'alignement des dipôles sous l'effet du champ faible et une population des niveaux d'énergie de type Boltzmann sous l'effet de la température. Dans cette hypothèse, la susceptibilité électrique obéit à la loi de Curie :

$$\chi_E = C / T$$

où C est la constante de Curie.

Cependant, la loi de Curie suppose que les dipôles électriques se comportent de façon indépendante. Ceci n'est pas vrai dans le cas d'un composé ferroélectrique, dans lequel il existe une compétition entre température et interactions des dipôles. Il existe une température de transition, dite de Curie et notée  $T_C$ , entre un état ordonné de dipôles en interaction et un état désordonné par la température. La loi de Curie est modifiée devenant la loi de Curie-Weiss :

$$\chi_E = C / (T - T_C)$$

La constante diélectrique relative s'écrit alors :

$$\varepsilon_r = C / (T - T_C) + \text{constante}$$

La mesure de la constante diélectrique relative en fonction de la température fait donc apparaître un pic de divergence quand  $T=T_C$ , correspondant à la transition entre la phase désordonnée paraélectrique et la phase ordonnée ferroélectrique. La figure 1 représente la variation thermique de la permittivité relative d'un échantillon céramique de  $\text{BaTiO}_3$  (L. Eyraud, Gauthier-Villars, Paris, 1967). On peut distinguer trois pics correspondant à trois transformations cristallographiques.

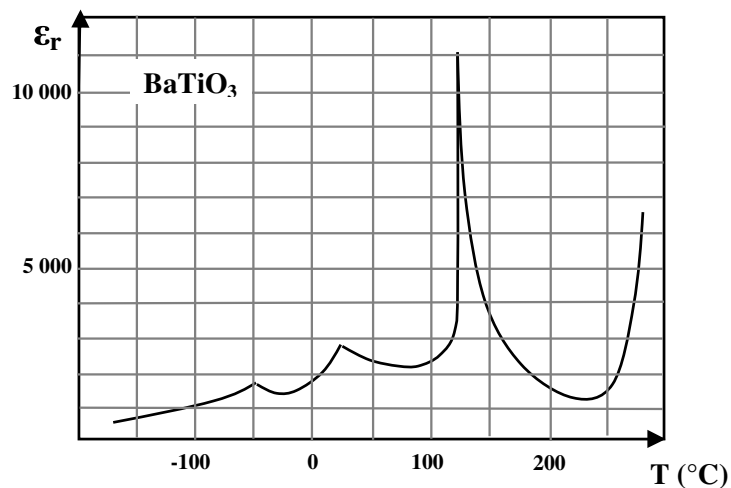


Figure 1 : Variation thermique de la permittivité relative dans  $\text{BaTiO}_3$  polycristallin qui montre la transition ferroélectrique  $\leftrightarrow$  paraélectrique autour de  $120^\circ\text{C}$  (L. Eyraud, Gauthier-Villars, Paris, 1967).



## 2 - Ferroélectricité

Les diélectriques sont des composés qui ne possèdent pas de charges électriques susceptibles de se déplacer, c'est pourquoi on les appelle aussi "isolants électriques". Certains d'entre eux contiennent des atomes très polarisables, appelés dipôles électriques, souvent à l'origine d'une distorsion de la maille, entraînant l'apparition d'une polarisation spontanée au sein du matériau. Ce type de matériaux est appelé "ferroélectrique".

En plus d'une constante diélectrique élevée, ces ferroélectriques ont la particularité de posséder des propriétés électriques, mécaniques et optiques dépendantes du champ électrique appliqué.

### a - Définition

Un composé ferroélectrique est caractérisé par une température de transition structurale (appelée Température de Curie, notée  $T_C$ ) entre une phase haute température présentant un comportement paraélectrique (l'application d'un champ électrique induit une polarisation électrique qui s'annule en même temps que le champ) et une phase basse température présentant une polarisation spontanée  $P_s$  (la polarisation existe même en l'absence de champ électrique appliqué). Cette polarisation dépend de l'anisotropie de la structure cristalline. L'axe de polarisation spontanée est en général, l'un des axes cristallographiques du matériau. La représentation de la polarisation en fonction du champ électrique dans l'état ferroélectrique montre l'apparition d'un cycle d'hystérésis (Figure 3).

La polarisation spontanée s'observe dans le cas d'une non compensation du barycentre des charges positives avec celui des charges négatives créant un moment dipolaire électrique. C'est le cas des composés possédant des ions très polarisables et dont la structure cristalline ne présente pas de centre de symétrie.

Parmi les 32 classes cristallines existantes, 20 d'entre elles ne possèdent pas de centre de symétrie et peuvent donc présenter des propriétés de piézoélectricité. Parmi ces 20 classes cristallines non-centrosymétriques, seulement 10 sont polaires et peuvent présenter des propriétés de ferroélectricité et a fortiori de pyroélectricité (existence d'une polarisation spontanée qui varie avec la température).

### b - Transitions de phase

Il convient de distinguer deux sortes de transitions ferroélectriques :

- **transition ordre-désordre** : il existe des moments dipolaires dans la phase ferroélectrique de même que dans la phase paraélectrique, mais la polarisation macroscopique dans cette dernière est nulle car les moments dipolaires sont orientés de manière aléatoire. C'est le passage dans une phase ordonnée qui fait apparaître une polarisation non nulle dans le cristal. Cette transition est souvent du second ordre, c'est-à-dire que la polarisation tend continûment vers zéro à la température de transition. On trouve ce type de transition dans les composés à liaison hydrogène type sels de Rochelle  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>1</sup>.
- **transition displacive** : les moments dipolaires inexistants dans la phase paraélectrique (de haute symétrie) apparaissent dans la phase ferroélectrique (de plus basse symétrie), suite au déplacement des atomes dans la maille. Le premier composé dans lequel fût découvert ce type de transition est l'oxyde  $\text{BaTiO}_3$  de structure pérovskite.

Ce type de transition existe dans d'autres pérovskites et d'autres structures comme les pyrochlores et les ilménites. Cette transition est souvent du premier ordre, elle se manifeste par une divergence de la constante diélectrique et une chute brutale de la polarisation à l'approche de la transition.

La théorie thermodynamique de Landau permet de décrire l'équilibre d'un système qui présente une transition de phase<sup>2</sup>. Dans l'hypothèse de Landau, l'énergie libre est une fonction analytique du paramètre d'ordre déduite des propriétés de symétrie de la phase haute température. Pour un composé ferroélectrique, le paramètre d'ordre est la polarisation  $P$ . Dans le cas où la phase paraélectrique possède un centre de symétrie (comme c'est souvent le cas dans les ferroélectriques à transition dite displacive) cette série ne contient pas de termes impairs. Le développement de l'énergie libre dans cette hypothèse est le suivant:

$$\mathcal{F} = -EP + \alpha_0 + 1/2 \alpha_1 P^2 + 1/4 \alpha_2 P^4 + 1/6 \alpha_3 P^6 + \dots$$

où  $\alpha_i$  sont des coefficients qui dépendent de la température et  $E$  est le champ électrique appliqué.

Pour calculer la polarisation électrique à l'équilibre thermique du système, il faut minimiser cette fonction par rapport au paramètre d'ordre  $P$  :

$$\begin{aligned} \partial \mathcal{F} / \partial P &= 0 \\ -E + \alpha_1 P + \alpha_2 P^3 + \alpha_3 P^5 + \dots &= 0 \end{aligned}$$

Le coefficient  $\alpha_1$  dépend de la température de la manière suivante:

$$\alpha_1 = \gamma(T - T_0)$$

où  $\gamma$  est une constante positive et  $T_0$  est inférieure ou égale à  $T_C$ .

Si  $\alpha_1$  est négatif alors le système est ferroélectrique, si  $\alpha_2$  est positif, la transition est du premier ordre et si  $\alpha_2$  est négatif, la transition est du second ordre.

### c - Phase ferroélectrique

En dessous de la température de Curie  $T_C$ , il apparaît une polarisation spontanée  $\mathbf{P}_s$ . Si cette polarisation est élevée, le champ  $\epsilon_0 \mathbf{E}$  devient négligeable devant  $\mathbf{P}_s$ , si bien que l'induction s'écrit:

$$\mathbf{D} \approx \mathbf{P}_s$$

L'induction se définit également comme la densité de charges libres  $\sigma$  à la surface de l'échantillon :

$$D = \sigma = Q/S$$

où  $Q$  est la charge et  $S$  la surface de l'échantillon.

Il s'ensuit que :

$$P_s \approx Q/S$$

La polarisation s'exprime en général en  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  et est de l'ordre de quelques dizaines de  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Par exemple dans  $\text{BaTiO}_3$ , la polarisation à température ambiante vaut  $26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

### ***Polarisabilité par orientation***

Quand un diélectrique possède un **moment dipolaire** permanent, l'agitation thermique empêche généralement une orientation spontanée des dipôles de l'échantillon. La polarisation macroscopique est donc nulle. Cependant, il est possible de calculer la valeur de la polarisation macroscopique que l'on mesurerait si on saturait l'échantillon avec un champ électrique, à partir de la somme des moments dipolaires:

$$\mathbf{P}_{\text{sat.}} = N \sum_j \mathbf{p}_{pj}$$

où  $N$  est le nombre de maille par unité de volume.

Le moment dipolaire permanent associé à une paire d'ions peut être exprimé de la manière suivante:

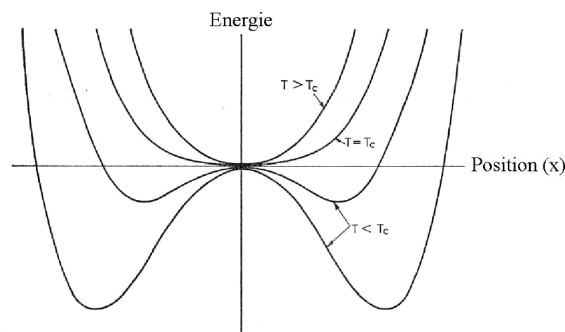
$$\mathbf{p}_p = q \delta \mathbf{n}$$

où  $q$  est la charge élémentaire de l'électron,  $\delta$  la distance entre le centre des charges négatives et le centre des charges positives et  $\mathbf{n}$  le vecteur unitaire dirigé du centre des charges négatives vers le centre des charges positives.

### **d - Domaines ferroélectriques et cycle d'hystérésis**

Par analogie avec les domaines ferromagnétiques, il existe des domaines ferroélectriques, à l'intérieur desquels le vecteur polarisation est orienté dans la même direction.

La polarisation totale est donnée par la somme des polarisations des différents domaines si bien qu'il est nécessaire de saturer le cristal en appliquant un champ électrique élevé, avant de mesurer la polarisation spontanée. Cette saturation a pour conséquence de faire croître les domaines dont la polarisation est orientée dans la direction du champ appliqué aux dépens des autres domaines. Notons que la saturation sera très vite atteinte si le champ électrique est appliqué suivant l'axe d'anisotropie correspondant à l'axe de distorsion de la structure, également appelé "axe facile". Cette distorsion de la structure en dessous de  $T_C$  fait apparaître un double puits de potentiel dans la courbe d'énergie du système en fonction de la position des ions dans la maille comme on peut le voir sur la figure 2.



*Figure 2 : Courbe d'énergie d'un système ferroélectrique en fonction de la position des ions dans la maille qui fait apparaître un double puits de potentiel.*

Grâce à l'application d'un champ électrique ( $E = U/d$  où  $U$  est la tension appliquée et  $d$  la distance entre les deux contacts), il est possible de basculer d'une position d'équilibre à l'autre, une fois le champ coercitif atteint. Il s'ensuit un changement de sens du dipôle et l'observation d'un cycle d'hystérésis lorsque l'on trace la polarisation en fonction du champ électrique appliqué (Figure 3). Les principales caractéristiques de ce cycle sont :

- à champ électrique nul, la polarisation macroscopique est nulle (bien sûr, ceci n'est pas vrai si le cristal est monodomaine)
- quand le champ appliqué est faible, il y a déplacement des parois de domaines car le volume des domaines orientés suivant l'axe facile augmente, aux dépens de domaines défavorablement orientés.
- quand le champ appliqué est fort, la polarisation des domaines tourne dans la direction du champ jusqu'à la polarisation à saturation, notée  $P_{sat.}$ . Dans la phase ferroélectrique, la polarisation à saturation est égale à la polarisation spontanée  $P_s$ .
- quand le champ appliqué est annulé, la boucle rencontre l'axe des ordonnées en un point  $P_r$  correspondant à la polarisation rémanente.
- quand le champ négatif appliqué est suffisamment élevé, la boucle rencontre l'axe des abscisses en un point  $E_c$ , correspondant au champ coercitif. Celui-ci est l'opposé du champ nécessaire pour retourner la polarisation.

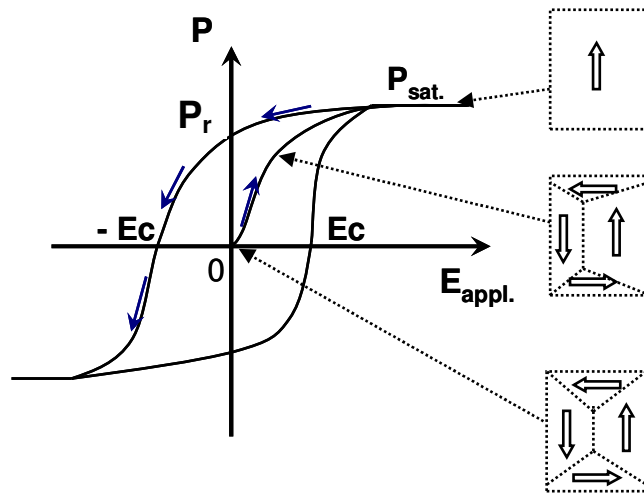


Figure 3 : Cycle d'hystérésis ferroélectrique montrant l'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué.

Il existe une tension maximale au dessus de laquelle il se crée des chemins de conduction dans l'échantillon diélectrique. On l'appelle "tension de claquage", elle mesure la différence de potentiel à partir de laquelle une étincelle se produit entre les bornes de l'échantillon. Cette tension dépend de la distance entre les deux électrodes et de la nature du diélectrique.

### 3 - Piézoélectricité

Un matériau est piézoélectrique si sa structure cristalline ne présente pas de centre de symétrie. Tous les cristaux ferroélectriques sont donc piézoélectriques, la réciproque n'est pas vraie. On appelle piézoélectrique, un matériau capable de transformer une énergie mécanique en une énergie électrique et inversement. Ceci signifie que l'application d'une contrainte mécanique sur le cristal fait varier la polarisation électrique d'une grandeur  $\delta \mathbf{P}$ , c'est l'effet piézoélectrique direct. Inversement, l'application d'un champ électrique entraîne une déformation du matériau, c'est l'effet piézoélectrique inverse.

La polarisation piézoélectrique  $\delta \mathbf{P}$  peut être induite par une contrainte mécanique  $\mathbf{T}$  ou par un champ électrique  $\mathbf{E}$ . Les deux expressions sont analogues mais font intervenir deux tenseurs différents :

$$\delta \mathbf{P}_i = d_{ik} \cdot \mathbf{T}_k \text{ ou } \delta \mathbf{P}_i = e_{ik} \cdot \mathbf{E}_k$$

où  $d_{ik}$  est le tenseur piézoélectrique lié à la contrainte (exprimée en  $\text{C.N}^{-1}$  ou  $\text{m.V}^{-1}$ ),  $e_{ik}$  est le tenseur piézoélectrique lié au champ électrique (exprimée en  $\text{C.m}^{-2}$ ).

L'indice  $i$  peut prendre la valeur de la direction  $x$ ,  $y$  ou  $z$ , l'indice  $k$  quant à lui peut prendre la valeur d'un plan  $xx$ ,  $yy$ ,  $zz$ ,  $yz$ ,  $zx$  ou  $xy$ .

Les tenseurs piézoélectriques de taille (3,6) (soit 18 termes) peuvent être réduits suivant la symétrie du système. Souvent, dans les structures très anisotropes, le tenseur peut être simplifié à 3 ou 4 termes indépendants.

De par leur caractère piézoélectrique, il a été montré expérimentalement que lors de la mesure de cycles d'hystérésis de composés ferroélectriques, les champs électriques élevés ( $E > E_C$ ) induisent des contraintes mécaniques, entraînant une dégradation des matériaux<sup>3, 4, 5</sup>. Ce phénomène est appelé "fatigue".

### 4 - Les pérovskites

De par la richesse et la variété des propriétés qu'elles présentent, les structures pérovskites ont été et sont encore très étudiées tant d'un point de vue chimique (substitution, non-stoechiométrie et structure en couche) qu'électronique (la gamme s'étend des isolants aux conducteurs et supraconducteurs). La découverte de la ferroélectricité dans l'oxyde  $\text{BaTiO}_3$  a montré que la structure pérovskite est également favorable à l'apparition de la ferroélectricité. En effet, ce type de structure permet de stabiliser des distorsions variées de la maille pouvant entraîner l'apparition d'un moment dipolaire.

La structure pérovskite de formule  $\text{ABO}_3$  (Figure 4) présente dans le cas d'une phase non polaire une structure cubique dite "idéale", dans laquelle :

- le cation métallique de grande taille A occupe les sommets du cube
- le cation métallique de petite taille B occupe le centre du cube
- l'anion O occupe le milieu de toutes les faces du cube

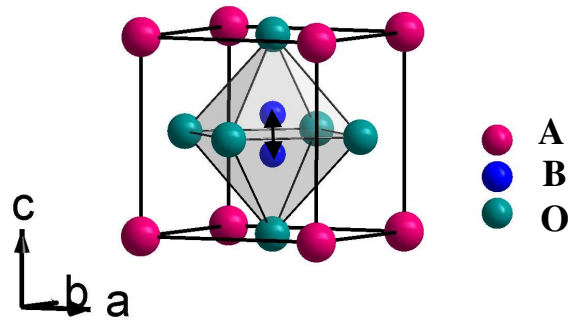


Figure 4 : Structure pérovskite de formule  $ABO_3$ . La figure montre une maille cubique légèrement déformée faisant apparaître deux positions d'équilibre du cation B.

Dans ce type de structure où les octaèdres d'oxygène  $MO_6$  sont connectés par les sommets, la présence d'ions très polarisables (tels que le  $Bi^{3+}$  ou le  $Pb^{2+}$ ) est favorable à l'apparition de la ferroélectricité<sup>6</sup>. Cette polarisabilité ionique vient de l'activité stéréochimique de la paire libre d'électrons 6s. Plus cet ion est polarisable, plus la température de transition électrique sera élevée.

#### **Calcul du facteur de Goldschmidt<sup>7</sup> et description de la maille:**

Si l'on considère un modèle dans lequel les ions seraient assimilés à des sphères rigides et une structure dans laquelle il y aurait contact entre ces ions, nous pouvons en déduire la relation suivante :

$$r_A + r_O = \sqrt{2} (r_B + r_O)$$

Mais en réalité, les octaèdres formés par les oxygènes subissent souvent une forte influence stérique de la part des cations A et B environnants. Par conséquent, la structure est susceptible de subir une distorsion et il est nécessaire d'introduire un facteur de tolérance, appelé facteur de Goldschmidt, qui mesure l'écart à la structure cubique. Ainsi la relation précédente rarement vérifiée est modulée par un facteur noté  $t$ , de la manière suivante :

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O)$$

Notons que l'on parle de phase stable pour des valeurs de  $t$  comprises entre 0,8 et 1,1. Et en particulier, si  $0.95 < t \leq 1$ , nous avons la structure pérovskite cubique idéale. Dans tous les autres cas, il y aura déformation de la maille et donc changement de symétrie :

- si  $t > 1$  : phase hexagonale ( $BaTiO_3$   $T < 200K$ )
- si  $0.95 < t \leq 1$  : phase cubique ( $SrTiO_3$ )
- si  $0.9 < t \leq 0.95$  : phase quadratique ( $PbTiO_3$ )
- si  $0.8 < t \leq 0.9$  : phase orthorhombique ( $CaTiO_3$ ,  $RMnO_3$  avec  $R = Gd, Tb, Dy$ )
- si  $t \neq 0.8$  : phase hexagonale ( $RMnO_3$  avec  $R = Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc$ )

## II - Propriétés magnétiques

Pour les atomes présentant une dissymétrie dans leur cortège électronique telle qu'une couche externe incomplète, il existe un moment magnétique non nul, c'est le cas de certains ions des métaux de transition. Des interactions d'échange entre moments élémentaires voisins naît un champ moléculaire appelé champ de Weiss, pouvant atteindre jusqu'à  $10^3$  tesla. L'ordre magnétique est donc issu de la compétition entre deux énergies : l'énergie d'échange et l'énergie d'agitation thermique. La température critique en dessous de laquelle l'ordre magnétique s'établit s'appelle température de Curie (notée  $T_C$ ) dans le cas ferromagnétique et température de Néel (notée  $T_N$ ) dans le cas antiferromagnétique. Au dessus de  $T_C$  (ou  $T_N$ ), apparaît la phase désordonnée appelée phase paramagnétique.

### 1 - Phase paramagnétique

En magnétostatique, on considère que les moments magnétiques sont des dipôles magnétiques avec des charges magnétiques fictives (comparables aux charges électriques) et des courants issus de ces charges. Ainsi, d'après les équations de Maxwell locales, on peut définir une relation entre le champ magnétique appliqué  $H$ , l'aimantation  $M$  et l'induction magnétique  $B$ :

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M})$$

Où  $\mu_0$  est la permittivité du vide.

En réalité, dans le champ magnétique total  $H$ , il faut distinguer le champ appliqué  $H_0$  du champ démagnétisant  $H_d$  :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_d \text{ avec } \mathbf{H}_d = -\tilde{N} \mathbf{M}$$

où  $\tilde{N}$  est le tenseur du champ démagnétisant qui dépend de la forme de l'échantillon.

Au dessus de la température de transition et pour des champs faibles, l'aimantation (ou moment magnétique total par unité de volume) dans la phase obéit à une loi de Langevin, qui est linéaire sous l'application d'un faible champ magnétique:

$$\mathbf{M} = \chi_M \mathbf{H}$$

où  $\chi_M$  est la susceptibilité paramagnétique. En effet, la susceptibilité se divise en deux contributions : une susceptibilité négative diamagnétique présente dans tous les corps (faible et toujours du même ordre de grandeur) et une susceptibilité positive paramagnétique (plus élevée) présente seulement dans certains corps.

On utilise aussi la perméabilité magnétique  $\mu$  pour définir la réaction du matériau à un champ magnétique appliqué. Cette perméabilité relie l'induction  $B$  à l'excitation  $H$  :

$$\mathbf{B} = \mu_0 (1 + \chi_M) \mathbf{H} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H}$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$$

Plus la perméabilité est élevée, plus grande sera la capacité du matériau à concentrer le flux magnétique.

Dans la phase paramagnétique, à champ faible, c'est l'énergie d'agitation thermique qui l'emporte sur l'énergie d'échange. On observe donc un début d'alignement des moments sous l'effet du champ et une population des niveaux d'énergie de type Boltzmann sous l'effet de la température.

Dans cette hypothèse, la susceptibilité paramagnétique obéit à une loi de Curie :

$$\chi_p = C / T$$

où C est la constante de Curie.

En présence d'interaction d'échange, la susceptibilité paramagnétique est modifiée, devenant la loi de Curie-Weiss :

$$\chi_p = C / (T - \theta_p)$$

où  $\theta_p$  est la température de Curie paramagnétique.

Dans un modèle simple d'échange avec les premiers ions voisins,  $\theta_p$  est égal à  $+T_C$  dans le cas d'une interaction ferromagnétique et à  $-T_N$  dans le cas d'une interaction antiferromagnétique.

Notons qu'à champ fort ( $> 1T$ ), on peut rendre compte de la variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué, en utilisant une expression de l'aimantation faisant intervenir la fonction de Brillouin (en  $\mu H/kT$ ).

## 2 - Interaction d'échange et anisotropie

Dans un composé ordonné magnétiquement, c'est l'interaction d'échange entre ions plus proches voisins qui tend à aligner entre eux les moments magnétiques. En première approximation et dans le cas d'une interaction isotrope, l'interaction d'échange entre deux spins  $S_i$  et  $S_j$  d'origine quantique, peut être décrite par l'Hamiltonien de Heisenberg :

$$\mathcal{H} = -2J_{ij}S_iS_j$$

Où  $J_{ij}$  est l'intégrale d'échange entre le moment  $S_i$  et le moment  $S_j$ . Si J est positif, l'interaction sera ferromagnétique, si J est négative, l'interaction sera antiferromagnétique.

Cependant, il arrive plus souvent que l'interaction soit anisotrope. Il existe deux types d'anisotropie : l'anisotropie cristalline liée à une déformation de la symétrie du réseau cristallin et l'anisotropie magnétique liée à des intégrales d'échange différentes suivant les directions de l'espace. Les deux principales origines de l'anisotropie magnétique sont le couplage dipolaire et le couplage spin-orbite. C'est donc la contribution de ces deux anisotropies qui conduit à une orientation préférentielle des moments magnétiques, c'est pourquoi, on parle d'anisotropie magnétocristalline. La direction d'anisotropie suivant laquelle l'aimantation va saturer rapidement est appelée "axe facile".



### 3 - Ferromagnétisme

Dans un composé ferromagnétique, l'intégrale d'échange est positive ( $\theta_p$  est positive), ce qui conduit à un couplage parallèle des moments magnétiques (Figure 5). Il s'ensuit un alignement des moments magnétiques à l'échelle microscopique et l'apparition d'une aimantation spontanée microscopique sans champ magnétique appliqué.

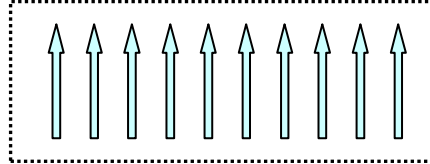


Figure 5 : Couplage parallèle des moments magnétiques dans un domaine ferromagnétique. Il existe une aimantation microscopique spontanée sans champ magnétique appliquée.

Cependant, à l'échelle macroscopique, l'application d'un champ magnétique est nécessaire pour saturer entièrement l'échantillon. Ceci s'explique par la présence de domaines ferromagnétiques, dans lesquels l'aimantation saturée localement n'est pas dirigée de la même façon pour tous les domaines. Landau et Lifshitz ont montré que cette structure en domaines est la configuration énergétique la plus favorable lorsque l'énergie d'échange entre en compétition avec l'énergie d'anisotropie magnétocristalline.

On appelle paroi de Bloch, la couche de transition séparant deux domaines magnétiques dans laquelle le passage d'une direction de l'aimantation à une autre se fait progressivement. Cette structure en domaines est également observée dans les composés antiferromagnétiques, ferrimagnétiques et ferroélectriques.

La représentation de l'aimantation d'un matériau ferromagnétique en fonction du champ magnétique appliqué fait apparaître un cycle d'hystérésis (Figure 6).

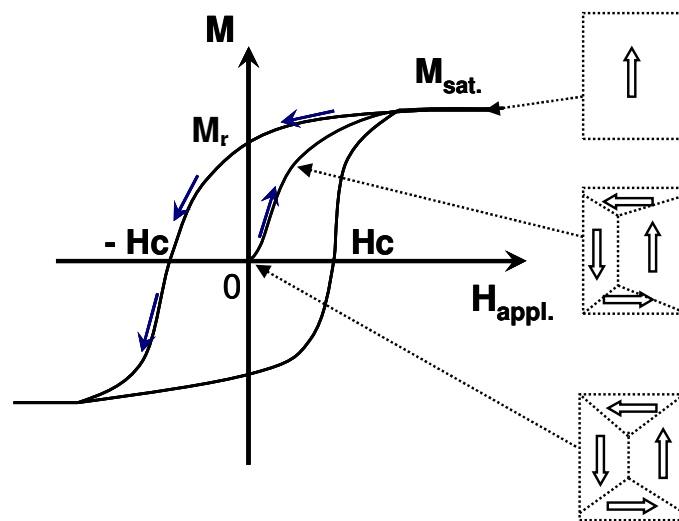


Figure 6 : Cycle d'hystérésis ferromagnétique montrant l'évolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué.

#### 4 - Antiferromagnétisme

Dans un composé antiferromagnétique, l'intégrale d'échange est négative ( $\theta_p$  est négative), conduisant à un couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous-réseaux (Figure 7). L'alternance du sens des moments des sous-réseaux engendre un moment résultant nul et il n'y a pas d'aimantation spontanée en l'absence de champ appliqué.

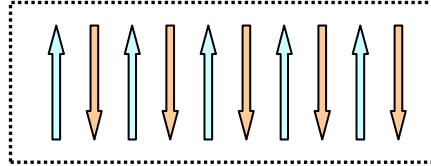


Figure 7 : Couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous-réseaux dans un domaine antiferromagnétique. L'aimantation microscopique est nulle sans champ magnétique appliqué.

#### Mécanisme de superéchange

C'est le mécanisme de superéchange<sup>8,9</sup> qui est responsable de l'antiferromagnétisme dans les oxydes. Pour favoriser ce mécanisme, il faut optimiser le recouvrement entre les orbitales  $e_g$  ( $t_{2g}$ ) de l'ion métallique M de configuration électronique  $d^n$  en environnement octaédrique et les orbitales 2p de grande extension spatiale de l'oxygène (Figure 8).

Pour un recouvrement maximal, il faut donc considérer deux paramètres :

- une distance M-O courte
- un angle M-O-M proche de  $180^\circ$

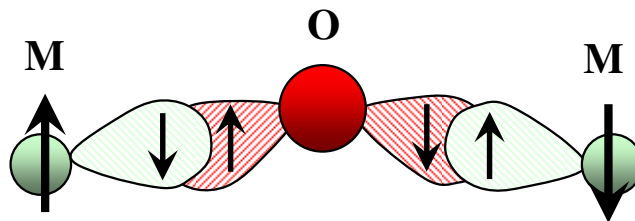


Figure 8 : Recouvrement des orbitales  $e_g$  de l'ion métallique M avec les orbitales 2p de l'oxygène à l'origine du superéchange.

Ces deux types de recouvrement permettent le transfert d'électrons entre les orbitales 2p de l'oxygène et les orbitales d métalliques, conduisant à un couplage antiferromagnétique : c'est le superéchange de Goodenough.

### Susceptibilités paramagnétique et antiferromagnétique

En traçant l'inverse de la susceptibilité paramagnétique en fonction de la température pour un composé antiferromagnétique (Figure 9), il apparaît deux températures caractéristiques : la température de Néel  $T_N$  séparant la phase désordonnée de la phase ordonnée et la température de Curie paramagnétique  $\theta_p$ . Les principales caractéristiques de cette courbe sont:

- quand  $T$  augmente à partir de 0 K, on découple progressivement les moments magnétiques des deux sous-réseaux en interaction antiferromagnétique, entraînant l'apparition d'une aimantation croissante ( $\chi^{-1}$  diminue)
- quand  $T=T_N$  le découplage des spins est complet, on passe dans la phase paramagnétique
- quand  $T$  augmente au-delà de  $T_N$ , la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss.

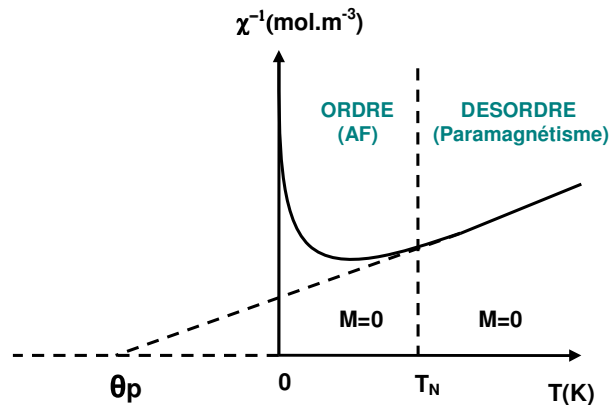


Figure 9 : Inverse de la susceptibilité paramagnétique en fonction de la température dans un composé antiferromagnétique.

En dessous de  $T_N$ , dans la phase antiferromagnétique, la courbe d'aimantation en fonction du champ magnétique suit une variation linéaire:

$$\mathbf{M} = \chi_{AF} \mathbf{H}$$

où  $\chi_{AF}$  est appelée susceptibilité antiferromagnétique. La réponse du matériau sous l'action du champ magnétique appliqué conduit à un léger repliement des deux sous-réseaux en interaction antiparallèle et à l'apparition d'un faible moment ferromagnétique. A champ nul, la résultante ferromagnétique est nulle. En appliquant le champ, le repliement s'accroît : on crée un moment ferromagnétique d'autant plus grand que le champ magnétique appliqué est élevé.

### Les structures magnétiques dans les pérovskites

Dans les cas des structures pérovskites, il est possible de classer les structures magnétiques en quatre classes suivant l'empilement des plans, dans lesquels les moments magnétiques sont parallèles (Figure10).

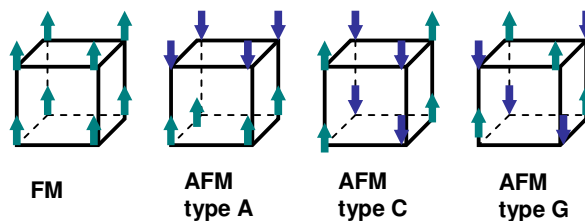


Figure 10 : Les différents types de structures magnétiques dans les pérovskites.

## 5 - Ferromagnétisme faible ou antiferromagnétisme non compensé

Il existe des ordres magnétiques plus complexes pour lesquels la minimisation de l'énergie conduit à une structure antiferromagnétique dans laquelle les moments magnétiques des deux sous-réseaux sont légèrement inclinés (Figure 11). Si cette inclinaison entraîne l'apparition d'un moment permanent, on parle de ferromagnétisme faible.

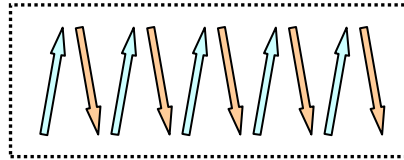


Figure 11 : Légère inclinaison des moments magnétiques de deux sous-réseaux dans un domaine antiferromagnétique pouvant conduire à l'apparition d'une faible aimantation spontanée.

Un réarrangement de la structure magnétique peut conduire à la formation d'une spirale magnétique. Deux types de spirale existent : la spirale hélicoïdale (Figure 12) qui conduit à l'apparition d'un faible moment ferromagnétique et la spirale cycloïdale (Figure 13) qui conduit à une aimantation moyenne nulle. C'est ce que l'on observe dans le composé  $\text{BiFeO}_3$ .

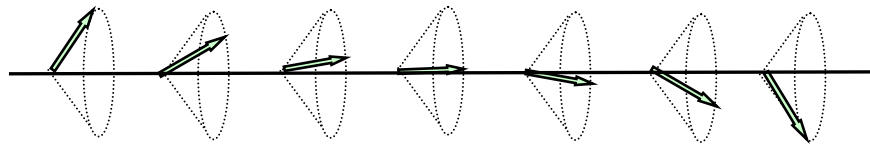


Figure 12 : Arrangement en spirale hélicoïdale d'un sous-réseau de moments magnétiques dans un composé antiferromagnétique, conduisant à l'apparition d'un faible moment ferromagnétique.

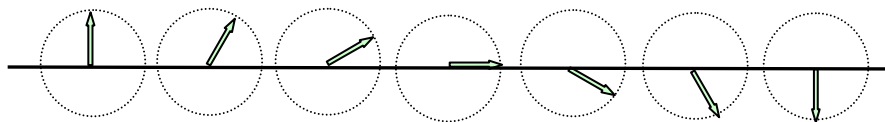


Figure 13 : Arrangement en spirale cycloïdale d'un sous-réseau de moments magnétiques dans un composé antiferromagnétique, conduisant à une aimantation moyenne nulle.

La représentation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué dans un ferromagnétique faible fait apparaître une boucle d'hystérésis (signature d'une aimantation spontanée  $M_s$ ) superposée à une variation linéaire de type antiferromagnétique (Figure 14).

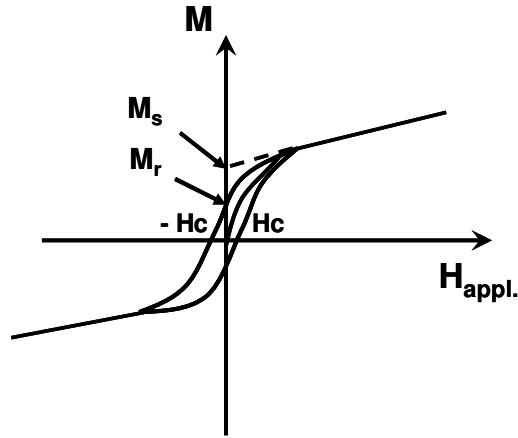


Figure 14 : Cycle d'hystérésis d'un composé antiferromagnétique présentant un faible moment magnétique spontané.

L'aimantation s'écrit alors, pour  $H \gg H_c$  :

$$M = \chi_{AF} \cdot H + M_s$$

où  $\chi_{AF}$  est la susceptibilité antiferromagnétique.

### Interaction de Dzyaloshinskii-Moriya<sup>10, 11</sup>

I.E Dzyaloshinskii attribue l'origine du ferromagnétisme faible observé dans le composé  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  à la contribution du couplage spin-orbite dans le couplage d'échange<sup>10</sup>. A partir d'une étude phénoménologique basée sur la symétrie, il en donne une interprétation qui sera développée un peu plus tard par T. Moriya<sup>11</sup>, en introduisant des termes antisymétriques dans l'expression du couplage entre deux spins. En tenant compte de cette anisotropie, l'expression de l'Hamiltonien du couplage d'échange entre deux spins  $S_i$  et  $S_j$  devient:

$$\mathcal{H} = \sum_{\alpha\beta} K_{\alpha\beta} \mathbf{S}_i^\alpha \mathbf{S}_j^\beta$$

où  $K_{\alpha\beta}$  est un tenseur du second ordre pouvant être décomposé en une partie symétrique et en une partie antisymétrique.

L'énergie du système peut alors s'écrire dans le formalisme du champ moléculaire:

$$E = W \mathbf{M}_A \mathbf{M}_B + \mathbf{D} (\mathbf{M}_A \wedge \mathbf{M}_B)$$

où  $\mathbf{M}_A$  et  $\mathbf{M}_B$  sont les moments magnétiques des sous-réseaux A et B. W et D sont respectivement les intégrales du couplage d'échange symétrique et antisymétrique. Notons que la norme du vecteur D est très petite par rapport à W.

En posant  $\mathbf{M}_0 = \mathbf{M}_A - \mathbf{m} = -\mathbf{M}_B + \mathbf{m}$ , où  $\mathbf{m}$  est le moment ferromagnétique faible résultant, l'énergie du système est minimale si  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{m}$  et  $\mathbf{M}_0$  forment un trièdre direct (Figure 15).

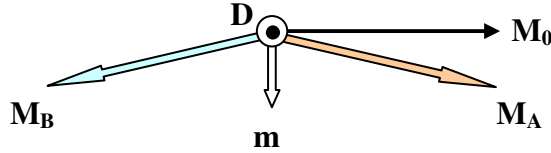


Figure 15 : Représentation schématisée de l'orientation des moments magnétiques dans le cas d'une interaction de Dzialoshinskii-Moriya.

Une autre interprétation de l'origine du ferromagnétisme faible observé dans le composé  $\text{NiF}_2$  a été donnée en considérant l'anisotropie locale du système due à la basse symétrie du cristal. Les environnements de deux sites magnétiques ne sont pas considérés comme cristallographiquement équivalents, conduisant ainsi à un potentiel d'interaction antisymétrique entre les ions magnétiques (à distinguer de l'interaction antisymétrique d'échange).

## 6 - Ferrimagnétisme

Un composé ferrimagnétique possède deux sous-réseaux magnétiques de nature différente en interaction antiferromagnétique entre eux conduisant à l'apparition d'un moment non compensé (Figure 16).

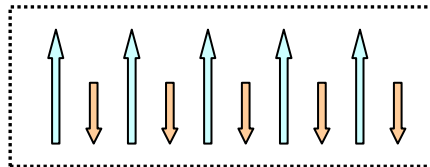


Figure 16 : Couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous-réseaux de nature différente dans un domaine ferrimagnétique conduisant à l'apparition d'une aimantation spontanée.

Par exemple, dans les ferrites cubiques (qui ont donné le nom ferrimagnétisme), il existe un sous-réseau de  $\text{Fe}^{3+}$  en interaction antiparallèle avec un sous-réseau de  $\text{Fe}^{2+}$ . Les composés ferrimagnétiques sont pour la plupart de structures spinelles  $\text{ABO}_4$  avec un sous-réseau A (les sites tétraédriques) en interaction avec un sous-réseau B (les sites octaédriques). Dans de tels systèmes, les trois intégrales d'échange  $J_{AA}$ ,  $J_{BB}$ , et  $J_{AB}$  sont négatives et favorisent donc une interaction antiparallèle dans les trois cas, mais l'interaction  $J_{AB}$  étant la plus forte, on observe un alignement parallèle des moments dans les sites A et dans les sites B et un alignement antiparallèle des deux sites entre eux.

Le comportement d'un ferrimagnétique en fonction du champ magnétique appliqué s'apparente à celui du composé antiferromagnétique avec une composante ferromagnétique faible. Cependant, les valeurs de l'aimantation et du champ coercitif dans un ferrimagnétique sont beaucoup plus élevées.

### III - Le couplage magnétoélectrique

Le couplage magnétoélectrique regroupe l'ensemble des interactions entre l'ordre électrique et l'ordre magnétique au sein d'un matériau multiferroïque, qu'elles soient directes ou indirectes, de type linéaire ou bien quadratique.

Un premier paragraphe sera consacré à quelques définitions concernant les multiferroïques. En effet, les terminologies sont nombreuses et parfois improprement employées. Je ferai ensuite un résumé des approches théoriques pour connaître les conditions d'existence et les mécanismes proposés d'un tel couplage. Enfin, je présenterai un historique des études expérimentales qui ont été réalisées sur ces composés et, parmi elles, les premières mises en évidence du couplage magnétoélectrique.

#### 1 - Quelques définitions

C'est en 1958, en découvrant de nouveaux composés ferroélectriques de structure pérovskite contenant des ions fer, que des physiciens russes ont eu l'idée d'étudier un couplage éventuel entre l'ordre magnétique et l'ordre électrique dans de tels systèmes<sup>12</sup>. Parallèlement, la même année, Landau et Lifshitz suggèrent la possibilité d'induire une polarisation électrique par l'application d'un champ magnétique dans certaines classes cristallines magnétiques, cet effet est appelé "effet magnétoélectrique"<sup>13</sup>. Les composés appartenant à ces classes de symétrie et présentant cet effet sont appelés composés **magnétoélectriques**. Deux effets sont alors distingués : l'effet magnétoélectrique de premier ordre (dit linéaire) présent seulement dans les composés qui possèdent un ordre magnétique et l'effet magnétoélectrique de second ordre (dit quadratique) présent aussi dans les composés non ordonnés, comme par exemple certains composés piézoélectriques et paramagnétiques<sup>14</sup>. Les études menées par I.E. Dzialoshinskii en 1959 puis par V. L. Indenbom en 1960 ont permis d'établir une liste des groupes de symétrie cristalline magnétique pour lesquels l'effet magnétoélectrique est autorisé<sup>15, 16</sup>.

La particularité des pérovskites à base de fer découvertes en 1958 vient de la coexistence d'une polarisation électrique spontanée et d'un ordre magnétique. De là, est née dans les années 80, l'étude des composés dits "**ferroélectromagnétiques**" regroupant des matériaux, de structures variées possédant à la fois un ordre électrique (ferroélectrique ou antiferroélectrique) et un ordre magnétique (ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique)<sup>17</sup>. Dans les années 90, H. Schmid définit plus précisément ces matériaux susceptibles de présenter un effet ferroélectromagnétique et les appelle "**multiferroïques**". Dans ces matériaux coexistent au moins deux des quatre propriétés de ferroélasticité, ferroélectricité, ferromagnétisme<sup>18</sup> et récemment ferrotoroïdité<sup>19, 20</sup>. Cependant, en pratique, très peu de matériaux sont simultanément ferromagnétiques et ferroélectriques, BiMnO<sub>3</sub> en est un des rares. En effet, les électrons "d" des métaux de transition, essentiels à l'apparition de magnétisme dans une structure, sont peu polarisables et sujets à des distorsions de type Jahn-Teller, ce qui réduit donc la probabilité d'avoir une distorsion ferroélectrique. C'est pourquoi, la plupart des "multiferroïques" sont ferroélastiques, ferroélectriques et/ou ferrotoroïdiques (ou antiferromagnétiques, voir glossaire)

Il existe une soixantaine de matériaux multiferroïques qui sont aujourd'hui revisités car leur double voire triple propriété, intéressante d'un point de vue fondamental si l'on veut comprendre les interactions mises en jeu, peut également être intéressante d'un point de vue technologique. En effet, grâce à leur fonctionnalité multiple, une utilisation dans des dispositifs mêlant électronique de spin et technologie des ferroélectriques pourrait être envisagée.

## 2 - Aspects théoriques

### a - Symétrie magnétique et cristalline

Un composé multiferroïque de type ferroélectrique/magnétique présente une polarisation spontanée et une aimantation micro ou macroscopique. Il faut donc tout d'abord que sa symétrie ne possède ni centre d'inversion spatiale ni centre d'inversion temporelle.

La symétrie d'inversion temporelle vient du fait que les charges (ou densité microscopique de charges  $\rho$ ) et les courants (ou densité microscopique de courants  $\mathbf{j}$ ) se comportent différemment à l'égard de l'inversion du signe du temps  $t$ <sup>13</sup>.

En effet, lorsque l'on change  $t$  en  $-t$ , alors  $\mathbf{j}$  est changé en  $-\mathbf{j}$ . Ceci donne donc un nouvel élément de symétrie : la transformation notée  $R$ . L'état d'un corps peut donc se comporter de deux façons vis-à-vis de la transformation  $R$ . Premièrement, la transformation  $R$  ne change pas l'état du corps, ce qui signifie que  $\mathbf{j} = -\mathbf{j}$  et par conséquent  $\mathbf{j} = 0$ , ce sont les corps qui ne possèdent pas de moment magnétique. Deuxièmement, la transformation change l'état du corps, dans ce cas  $\mathbf{j} \neq 0$ , ce sont les corps qui possèdent un moment magnétique. Parmi eux, les ferromagnétiques qui ont une aimantation macroscopique non nulle et les antiferromagnétiques dont l'aimantation macroscopique est nulle. Notons que la transformation  $R$  peut être combinée avec tous les autres éléments de symétrie cristalline (rotations, réflexions et translations) pour former ainsi les groupes spatiaux magnétiques. Mais si on ne s'intéresse qu'aux propriétés macroscopiques des corps, connaître la symétrie d'espace n'est pas nécessaire, seule la symétrie ponctuelle est utile. On parle alors de classes cristallines magnétiques, appelées aussi groupes de Shubnikov. Il existe 32 classes cristallines et 122 classes cristallines magnétiques. Pour qu'en plus une aimantation spontanée existe, il faut qu'au moins une composante du vecteur  $\mathbf{M}$ , soit inchangée pour toutes les transformations de la classe cristalline magnétique donnée.

Enfin, lorsque l'on change  $t$  en  $-t$ , la densité de charge  $\rho$  est toujours invariante. De même que pour l'aimantation spontanée, pour qu'une polarisation spontanée existe, il faut qu'au moins une composante du vecteur  $\mathbf{P}$ , reste invariante pour toutes les transformations de la classe cristalline donnée. Celle-ci se déduit de la classe cristalline magnétique en remplaçant l'élément  $R$  par l'unité.

En résumé, dans un composé ordonné magnétiquement, la symétrie d'inversion temporelle change l'aimantation alors que la symétrie d'inversion spatiale la laisse invariante. Dans un ferroélectrique, la symétrie d'inversion spatiale change la polarisation alors que la symétrie d'inversion temporelle la laisse invariante. On comprend donc pourquoi un composé multiferroïque ne doit posséder ni centre d'inversion temporelle ni centre d'inversion spatiale.

Pour qu'un composé présente un effet magnétoélectrique linéaire, il faut également que sa symétrie ne possède ni centre d'inversion spatiale ni centre d'inversion temporelle. Cependant, tous les matériaux qui présentent un effet magnétoélectrique linéaire ne présentent pas nécessairement une polarisation et/ou une aimantation spontanée(s). Par conséquent, tous les composés magnétoélectriques qui présentent un effet linéaire ne sont pas multiferroïques. A l'inverse, tous les composés multiferroïques ne présentent pas un effet magnétoélectrique linéaire, c'est le cas par exemple du composé  $\text{BiFeO}_3$ . L'origine du couplage magnétoélectrique viendrait donc de l'effet magnétoélectrique quadratique.



Parmi les 122 groupes de Shubnikov, il existe 31 classes magnétiques cristallines qui autorisent des propriétés de multiferroïcité de type ferroélectrique/magnétique<sup>21</sup>. Seules 19 d'entre elles autorisent l'observation d'un effet magnétoélectrique linéaire et toutes autorisent l'observation d'un effet magnétoélectrique quadratique. Ces 31 classes cristallines sont répertoriées dans la Table 1.

Ordre magnétique	Ordre électrique	Effet ME linéaire autorisé	Groupes de Shubnikov
D/P/AFM	FE	non	1', 21', m1', mm21', 41', 4mm1', 31', 3m1', 61', 6mm1'
AFM	FE	non	6', 6'mm'
AFM	FE	oui	4', 4'mm', mm2, 4mm, 3m, 6mm
FM/FIM	FE	oui	m'm'2, 3m', 4m'm', 6m'm', 1, 2, 3, 4, 6, m, 2', m', mm'2'

ME = magnétoélectrique,

D = diamagnétique, P = paramagnétique, AFM = antiferromagnétique

FM = ferromagnétique, FIM = ferrimagnétique

FE = ferroélectrique

— "ferromagnétisme faible" autorisé

Table 1 : Liste des 31 classes cristallines magnétiques qui autorisent des propriétés de multiferroïcité<sup>21</sup>.

Pour des soucis de terminologie, nous parlerons de couplage magnétoélectrique pour parler de toute influence d'un champ magnétique (électrique) sur la polarisation (aimantation) d'un matériau, qu'il s'agisse d'un effet de type linéaire ou bien quadratique.

La figure 17 montre la correspondance entre les différents types de matériaux magnétiques et électriques. On peut voir sur la figure la correspondance entre les matériaux multiferroïques et ceux qui présentent un couplage magnétoélectrique<sup>22</sup>.

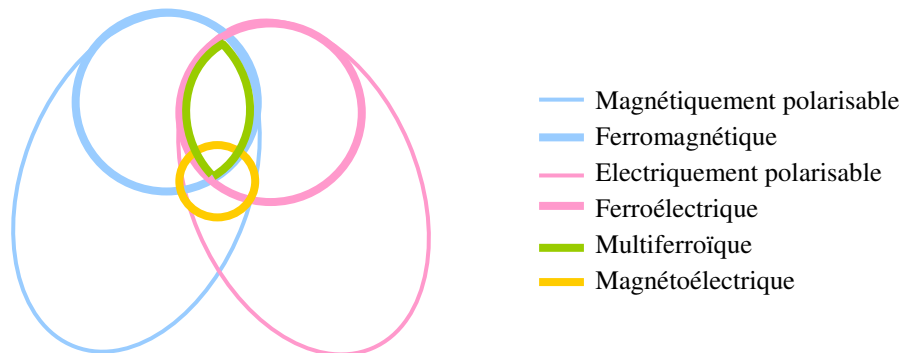


Figure 17 : Correspondance entre les différents types de matériaux magnétiques et électriques<sup>22</sup>.

### **b - Couplages magnétoélectriques direct et indirect**

En 1982, Smolenskii et Chupis<sup>17</sup> décrivent la nature de l'effet magnétoélectrique direct à partir de l'énergie magnétoélectrique mise en jeu de la façon suivante: "dans des cristaux ordonnés magnétiquement, l'énergie magnétoélectrique, induite par un champ magnétique extérieur, va légèrement perturber le système de spin. De plus, si une polarisation électrique apparaît dans le cristal magnétique, le champ électrique interne induit, de l'ordre de  $10^5$  kV/cm, va fortement agir sur le sous-système de spins. Des estimations montrent que l'énergie magnétoélectrique est du même ordre de grandeur que l'énergie d'échange".

Cette énergie magnétoélectrique fait apparaître deux composantes : l'énergie isotrope issue de l'énergie magnétique d'échange et l'énergie anisotrope issue de l'énergie magnétique anisotrope de Dzialoshinskii-Moriya, faisant intervenir le couplage spin-orbite. Ces deux énergies décrivent la modification de l'énergie d'échange lorsqu'une polarisation électrique apparaît et inversement l'effet du champ d'échange sur l'amplitude de la polarisation.

Une autre forme de couplage peut donner également d'importants effets magnétoélectriques par le biais de la piézoélectricité et du piézomagnétisme dans les hétérostructures. C'est ce que l'on appelle l'effet magnétoélectrique indirect.

On peut envisager deux types de mécanismes pour rendre compte de l'interaction entre ordre électrique et ordre magnétique dans des matériaux multiferroïques :

- **le couplage direct** : c'est le cas où les ions magnétiques participent à l'ordre ferroélectrique. On peut donc prévoir que l'application d'un champ électrique qui agit sur le moment dipolaire, agira également sur l'angle entre les ions magnétiques et les ions oxygène, modifiant ainsi l'intégrale d'échange entre les ions magnétiques. Il s'agit d'un effet magnétoélectrique direct induit par un champ extérieur ou interne. En effet, de même que la présence d'un champ magnétique extérieur peut induire une polarisation électrique, la présence d'un champ magnétique interne peut également induire une polarisation électrique spontanée. On l'appelle effet magnétoélectrique spontané<sup>23</sup>. Dans ces composés où la polarisation électrique est induite par l'ordre magnétique, les deux températures d'ordre coïncident et on parle de ferroélectrique "impropre". La polarisation est alors 100 fois plus faible que pour un ferroélectrique classique mais l'effet magnétoélectrique attendu est fort.
- **le couplage indirect** : c'est le cas où l'ordre électrique et l'ordre magnétique proviennent de deux réseaux différents ou de deux composés intimement mélangés ou bien superposés en fine couche. Dans ces composés multiferroïques, les ions magnétiques vont être déplacés par électrostriction. Dans ce cas, l'interaction du système ferroélectrique avec le système magnétique se fait via les propriétés élastiques.

### **c - Théorie thermodynamique**

De même que pour un composé ferroélectrique ou ferromagnétique, il est possible de décrire l'équilibre d'un système magnétoélectrique à partir d'une théorie thermodynamique. On utilise alors une expression de l'énergie libre  $g$  tenant compte de toutes les contraintes du système<sup>21</sup> :

$$g = g(T, E_i, H_i, T_{ij})$$

où  $T$  est la température,  $E_i$  le champ électrique,  $H_i$  le champ magnétique,  $T_{ij}$  le tenseur de contrainte mécanique.

Cette expression est valable si aucune transition de phase n'existe entre les deux températures d'ordre (que l'on notera  $T_E$  et  $T_M$ ), si toutefois elles sont différentes.

Les dérivées partielles de  $g$  par rapport à  $T$ ,  $E_i$ ,  $H_i$  et  $T_{ij}$  donnent respectivement l'entropie  $s$ , la polarisation  $P_i$ , l'aimantation  $M_i$  et le tenseur de déformation mécanique  $S_{ij}$  :

$$- \partial g / \partial T = s \quad - \partial g / \partial E_i = P_i \quad - \partial g / \partial H_i = s M_i \quad - \partial g / \partial T_{ij} = S_{ij}$$

Dans le cas le plus compliqué, les expressions de la polarisation, de l'aimantation et de la déformation élastique d'un composé multiferroïque s'écrivent (en gras sont les termes magnétoélectriques) :

$$P_i = P_i^{(s)} + \chi_{ij}^E E_j + \alpha_{ij} H_j + \chi_{ijk}^E E_j E_k + \alpha_{ijk} H_j E_k + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + d_{ijk} T_{jk} \dots$$

$$M_i = M_i^{(s)} + \chi_{ij}^M H_j + \alpha_{ji} E_j + \chi_{ijk}^M H_j H_k + \beta_{jik} E_j H_k + \frac{1}{2} \alpha_{jik} E_j E_k + g_{ijk} T_{jk} \dots$$

$$S_{ij} = S_{ij}^{(s)} + \chi_{ijkl}^T T_{kl} + d_{ijk} E_k + g_{ijk} H_k + \frac{1}{2} \pi_{ijkl} E_k H_l + \frac{1}{2} \alpha_{jikl} E_k E_l + \frac{1}{2} \beta_{ijkl} H_k H_l \dots$$

$\chi_{ij}^E$ ,  $\chi_{ij}^M$ ,  $\chi_{ijkl}^T$  ..... tenseurs de susceptibilités électrique, magnétique et élastique au 1<sup>er</sup> ordre

$d_{ijk}$ ,  $g_{ijk}$  ..... tenseurs de piézoélectricité et de piézomagnétisme au 1<sup>er</sup> ordre

**$\alpha_{ij}$  ..... tenseur de susceptibilité magnétoélectrique au 1<sup>er</sup> ordre**

**$\pi_{ijkl}$  ..... tenseur de susceptibilité piézomagnétoélectrique au 1<sup>er</sup> ordre**

$\chi_{ijk}^E$ ,  $\chi_{ijk}^M$  ..... tenseurs de susceptibilités électrique et magnétique au 2<sup>nd</sup> ordre

**$\alpha_{ijk}$ ,  $\beta_{ijk}$  ..... tenseurs de susceptibilité magnétoélectrique au 2<sup>nd</sup> ordre**

$\alpha_{ijkl}$ ,  $\beta_{ijkl}$  ..... tenseurs de piézoélectricité et de piézomagnétisme au 2<sup>nd</sup> ordre

Le tenseur  $\alpha$  possède au maximum 9 termes indépendants, il est de la forme :

$$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix}$$

Sous l'action d'un champ constant, la réponse au premier ordre d'un composé magnétoélectrique est décrite grâce à cette susceptibilité  $\alpha$ . La comparaison de cette susceptibilité avec les susceptibilités électrique et magnétique diagonalisées donne<sup>21</sup> :

$$\alpha_{ij}^2 \leq \chi_{ii}^E \chi_{ii}^M$$

De cette expression, on peut comprendre qu'un composé ferromagnétique (ayant une forte perméabilité) également ferroélectrique (ayant une forte permittivité) présentera un fort couplage magnétoélectrique linéaire. Cependant, il existe aussi des multiferroïques qui possèdent de faibles valeurs de permittivité ou de perméabilité, dans lesquels l'effet quadratique qui n'a pas de restriction, pourra dominer l'effet linéaire.

#### **d - Ferroélectricité impropre dans les structures magnétiques cycloïdales**

Il a été montré que l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya, de par son universalité, peut également s'étendre au cas des multiferroïques présentant une structure magnétique modulée, telles que les manganites hexagonales<sup>24</sup>. En effet, l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya qui relie symétrie cristalline et interaction magnétique, peut également expliquer comment une spirale magnétique peut briser la symétrie du cristal et ainsi induire de la ferroélectricité dans la structure. Il s'agit alors de transition ferroélectrique impropre, car la polarisation électrique est induite par une transition magnétique, les deux températures d'ordres sont alors confondues. La transition ferroélectrique est du second ordre alors que dans les ferroélectriques classiques, les transitions de phase sont souvent du premier ordre. Cependant, l'existence d'une structure magnétique cycloïdale n'entraîne pas toujours de la ferroélectricité dans la structure, il existe une restriction de symétrie : il faut que l'axe de rotation des moments magnétiques  $\mathbf{e}$  soit différent du vecteur de propagation  $\mathbf{k}$  de la spirale. Le vecteur  $\mathbf{P}$  sera alors proportionnel au produit vectoriel de ces deux vecteurs<sup>25</sup>. On peut donc expliquer la coexistence de ferroélectricité et d'ordre magnétique dans certains composés multiferroïques à structure magnétique incommensurable par le biais d'un mécanisme microscopique de Dzyaloshinskii-Moriya.

Une autre approche, phénoménologique, basée sur des considérations de symétrie a également été discutée pour expliquer l'apparition de ferroélectricité dans les structures modulées<sup>26</sup>. En considérant des arguments de symétrie et un terme d'énergie magnétoélectrique invariant appelé "invariant de Lifshitz", les auteurs montrent que les composés de structure magnétique en spirale présentent en général une polarisation électrique spontanée.

### **3 - Aspects pratiques: état de l'art**

Pour confronter ces prévisions théoriques à des études expérimentales, il est nécessaire de synthétiser des matériaux de grande pureté ayant des résistivités élevées ( $\rho > 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ ). Il est aussi nécessaire d'entreprendre un travail de caractérisation des propriétés magnétiques et électriques. C'est pourquoi, la mise en évidence expérimentale du couplage magnétoélectrique en est encore à ses débuts.

Cette mise en évidence peut se faire de deux manières. Ou bien indirectement, en mesurant la constante diélectrique (susceptibilité magnétique) près de la température de transition magnétique (électrique), ou bien directement, en mesurant le signal magnétique (électrique) en fonction du champ électrique (magnétique) appliqué. Les études expérimentales montrent qu'il est plus facile de modifier la polarisation électrique sous l'effet d'un champ magnétique car quelques kG suffisent alors que l'inverse nécessite l'application de plusieurs kV/cm.

Les effets attendus d'un tel couplage magnétoélectrique sont le retournement de la polarisation d'un domaine via un champ électrique (et inversement) et une modulation du champ coercitif électrique via l'application d'un champ magnétique (et inversement).

Les principaux résultats obtenus sur les composés multiferroïques sont détaillés dans la liste ci-dessous, dans laquelle les matériaux sont classés en fonction de leur structure cristalline.

### a - Les boracites

C'est en 1966 dans l'équipe de H. Schmid à Genève qu'a été observé pour la première fois expérimentalement l'effet magnétoélectrique dans un composé multiferroïque. Il s'agit de monocristaux de boracites de type Ni-I<sup>27</sup>. Les boracites sont des composés du type  $M_3B_7O_{13}X$  dans lesquels M est un cation métallique bivalent et X un halogène. On y retrouve les octaèdres de type  $MO_6$  (ici  $XMg_6$ ) reliés par les sommets et l'ion polarisable (ici X<sup>-</sup>) des structures pérovskites, les autres ions sont situés entre les octaèdres et regroupés en ion complexe  $(B_7O_5)^{5-}$ .

Dans les monocristaux de Ni-I, les auteurs mettent en évidence l'apparition simultanée de ferroélectricité et de ferromagnétisme faible en dessous de 64K, par des mesures de constante diélectrique et d'effet Faraday. Il s'agit donc d'une transition ferroélectrique impropre. Ils montrent également qu'un retournement de la polarisation de  $180^\circ$  entraîne une rotation de l'aimantation de  $90^\circ$  dans le plan et inversement<sup>27</sup>. Par ailleurs, d'autres études mettent en évidence que l'application d'un champ électrique alternatif induit un moment magnétique dans ces monocristaux de Ni-I<sup>28</sup>. Les mêmes auteurs montrent que l'évolution de la constante diélectrique sous champ électrique alternatif dépend fortement de l'amplitude et de la direction du champ magnétique appliqué. La meilleure variation est obtenue pour une température proche de la transition. Ils montrent enfin, que l'effet ME linéaire s'observe pour des températures inférieures à 60K alors que l'effet quadratique s'observe dans l'intervalle de températures comprises entre 60 et 64 K.

L'effet ME linéaire a également été mis en évidence dans d'autres boracites : Ni-Cl, Cu-Cl, Co-I, Ni-Br, Mn-I mais l'ordre de grandeur de l'effet est au moins deux fois plus faible.

### b - Les composés du type $BaMF_4$

J.F. Scott et al. à Oxford s'intéressent dans les années 70 aux composés  $BaMF_4$  dans lesquels M est un ion métallique bivalent. En particulier, ils étudient le composé  $BaMnF_4$  et montrent qu'en dessous de 25K apparaissent simultanément ferroélectricité et moment ferromagnétique faible. La mesure de la constante diélectrique en fonction de la température montre une anomalie autour de la transition magnétique<sup>29</sup>, prouvant la manifestation d'un effet magnétoélectrique. Les auteurs montrent que c'est l'ordre ferroélectrique qui est à l'origine de l'apparition d'une aimantation spontanée dans la structure<sup>30</sup>.

Plus tard, H. Schmid et al. ont démontré que  $BaMF_4$  ne présente pas de moment ferromagnétique faible et donc pas d'effet magnétoélectrique linéaire<sup>31</sup>. Les auteurs montrent que seul un effet quadratique est mesurable et que l'incommensurabilité de la structure magnétique supprime l'effet linéaire. Ces résultats ont été confirmés par la suite par J.F. Scott et al. qui discutent de l'absence de ferromagnétisme faible et de l'annulation de l'effet linéaire<sup>32</sup>.

### c - Les structures spinelles

A la même période, des études sont faites par des physiciens russes sur les oxydes de structure spinelle. Par exemple, le composé  $\text{PbMn}_2\text{O}_4$  qui possède un moment ferromagnétique faible en dessous de 63K semble présenter un effet magnétoélectrique linéaire<sup>33</sup>. Par ailleurs, un faible signal magnétoélectrique a été mesuré dans des monocristaux de  $\text{Co}_{1.75}\text{Mn}_{1.25}\text{O}_4$  à basse température<sup>34</sup>. Dans le composé  $\text{Cr}_2\text{BeO}_4$ , l'effet magnétoélectrique se manifeste par l'apparition d'une polarisation spontanée à la température de transition magnétique, correspondant à une structure de type cycloïdal<sup>35</sup>. Il s'agit donc de ferroélectricité impropre.

### d - Les pérovskites

Quand les pérovskites à base de fer ont été découvertes à la fin des années 50, une propriété supplémentaire est venue se greffer : le magnétisme. De là est née l'idée d'étudier le couplage entre ordre électrique et ordre magnétique, étude qui a pris toute son ampleur ces dernières années avec la possibilité de retourner l'aimantation via un champ électrique et inversement, dans les manganites de terres rares. Les multiferroïques de structures pérovskites ont donc fait l'objet des plus anciennes mais aussi des plus récentes études de couplages magnétoélectriques. Je vais détailler ci-après les trois types de structures pérovskites qui ont été synthétisées et étudiées : les structures simples, les solutions-solides et les structures en couche. Les structures pérovskites offrent en effet un large potentiel pour l'étude du couplage magnétoélectrique.

#### *Les structures simples $\text{AMO}_3$*

Dans ces pérovskites, le site A est occupé par un ion très polarisable et le site M par un ion magnétique. C'est le cas de  $\text{BiFeO}_3$  mais également des pérovskites hexagonales  $\text{RMnO}_3$  découvertes par F. Bertaut et al. au début des années 60 dans lesquelles R est une petite terre rare (Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc)<sup>36</sup> et des pérovskites orthorhombiques découvertes un peu plus tard dans lesquelles l'ion terre rare R est plus gros (Gd, Tb, Dy)<sup>37, 38</sup>.

Dans le composé  $\text{TbMnO}_3$ , il a été mis en évidence par des physiciens japonais (T. Kimura et al.) une polarisation électrique spontanée due à la présence d'une structure magnétique modulée de type cycloïdal. Il s'agit de ferroélectricité impropre. Les auteurs ont montré également d'importants effets magnétoélectriques et magnétocapacitifs, se manifestant par le renversement de la polarisation électrique sous l'application d'un champ magnétique<sup>37</sup>. Ils prouvent ainsi que les systèmes magnétiques frustrés offrent une nouvelle voie de recherche pour l'étude des phénomènes magnétoélectriques.

Ce même type d'effet a été observé dans le composé  $\text{DyMnO}_3$  possédant également un ordre ferroélectrique à champ magnétique nul. Par contre, dans le composé  $\text{GdMnO}_3$  dont l'ion terre rare est plus gros, il n'existe pas de polarisation électrique sans champ magnétique appliqué. La phase ferroélectrique apparaît quand le champ magnétique appliqué est de l'ordre de 1T<sup>38</sup>.

Le composé  $\text{YMnO}_3$  est ferroélectrique et antiferromagnétique avec un arrangement triangulaire des moments magnétiques du Mn, conduisant à l'apparition d'un moment magnétique spontané. Dans ce composé ainsi que dans le composé  $\text{HoMnO}_3$ , la variation thermique de la constante diélectrique montre une anomalie à la température de Néel<sup>39</sup>. Très récemment, M. Fiebig et al. ont observé en optique non linéaire (génération de seconde harmonique) une correspondance entre domaines ferroélectriques et antiferromagnétiques dans  $\text{YMnO}_3$  (Figure 18) révélant un couplage magnétoélectrique<sup>40</sup>.

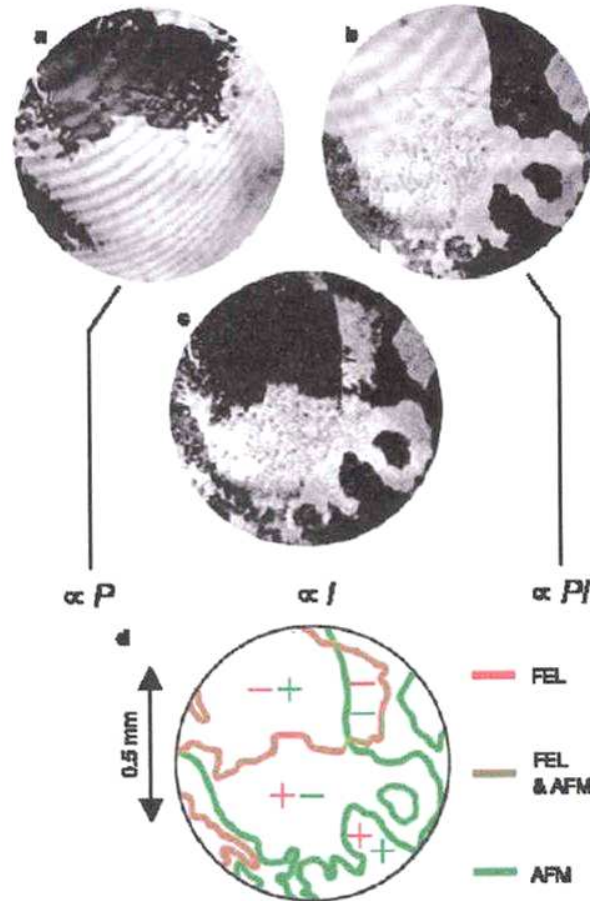


Figure 18 : Correspondance entre domaines ferroélectriques et antiferromagnétiques de  $\text{YMnO}_3$ , observés à 6K en optique non linéaire (génération de seconde harmonique)<sup>40</sup>.

- (a) Le contraste est dû à 2 domaines ferroélectriques (FEL) de signes opposés (+/-P).
- (b) Le contraste est dû à 2 domaines ferroélectromagnétiques (FEM) de signes opposés (+/-PI). On ne distingue pas les états (+P,-I) et (-P,+I) ni les états (+P,+I) et (-P,-I).
- (c) Le contraste est dû à 2 domaines antiferromagnétiques (AFM) de signes opposés (+/- I).
- (d) Superposition des domaines FEL et AFM faisant apparaître les parois de domaines FEM.

Dans le composé ferroélectrique et ferromagnétique  $\text{BiMnO}_3$  (un des rares composés présentant ces deux propriétés simultanément), une anomalie de la constante diélectrique près de la transition magnétique ( $T_M=100\text{K}$ ) a été observée, de même que sa variation sous l'application du champ magnétique près de  $T_M$ <sup>41</sup>.



Enfin, je présente brièvement ici le composé  $\text{BiFeO}_3$ , que je détaillerai plus longuement par la suite. La particularité de ce composé multiferroïque est qu'il possède des températures de transition électrique et magnétique très élevées (bien au-delà de l'ambiante). Ce composé est donc particulièrement intéressant pour l'étude du couplage entre l'ordre électrique et l'ordre magnétique à température ambiante et c'est pourquoi, nous avons choisi de le synthétiser sous forme monocristalline et polycristalline. Dans le composé pur, seul l'observation d'un effet magnétoélectrique non-linéaire est possible, c'est pourquoi nous nous sommes également intéressé au composé substitué par du dysprosium, dans lequel un effet magnétoélectrique linéaire est autorisé. Je détaillerai l'historique des mesures faites sur le composé pur et substitué dans la suite du manuscrit.

### ***Les solutions-solides du type $\text{AM}_{1-x}\text{M}'_x\text{O}_3$ et $\text{A}_{1-y}\text{A}'_y\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{O}_3$***

Dans ces solutions-solides, une partie du site métallique non magnétique M d'une pérovskite ferroélectrique est substitué par ion magnétique M'. Le but est de conserver la ferroélectricité du composé tout en introduisant un ordre magnétique. Le premier de ces composés hybrides synthétisés au début des années 60 par Smolenskii et al. est  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$  pour lequel les températures d'ordres magnétique et électrique sont différentes ( $T_E < T_M$ )<sup>42</sup>. Des études en spectroscopie Mössbauer montrent une forte augmentation du champ magnétique sur le noyau de fer à  $T_E$ <sup>43</sup>.

D'autres composés hybrides ont également été synthétisés puis étudiés, tels que  $\text{Pb}(\text{Mn}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/4}\text{W}_{1/4})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}_2\text{CoWO}_6$ - $\text{CdMnO}_3$ ,  $\text{Pb}_2\text{CoWO}_6$ - $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Tb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  ainsi que  $\text{BiFeO}_3$ - $\text{LaFeO}_3$ . Dans les composés où  $T_M < T_E$ , des mesures de constante diélectrique en fonction de la température ont montré une anomalie à la température de transition magnétique ; de même, dans les composés où  $T_M > T_E$  des mesures de l'aimantation spontanée en fonction de la température ont montré une anomalie à la température de transition électrique<sup>17</sup>.

En particulier, une étude faite sur la composition  $\text{Bi}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{0.986}\text{Mn}_{0.014}\text{O}_3$  a montré qu'un signal électrique est induit par application d'un champ magnétique constant<sup>44</sup>. Un effet magnétoélectrique a également été observé dans des structures pérovskites en couche de type  $\text{Bi}_{1+x}\text{M}_x\text{O}_{3+3x}$ <sup>45</sup>.

### **e - Les structures du type $\text{RMn}_2\text{O}_5$**

Les études se sont étendues à d'autres manganites de type  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ . Il s'agit de structures orthorhombiques dans lesquelles R est une petite terre rare (Tb, Ho, Dy). De même que dans les pérovskites hexagonales  $\text{RMnO}_3$ , ces composés présentent une structure magnétique incommensurable à basse température, mise en évidence en 2005 par diffraction de neutrons<sup>46</sup>. Les auteurs proposent que cette structure magnétique soit à l'origine de l'ordre électrique dans les composés  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ , comme c'est le cas dans  $\text{TbMnO}_3$ . Dans  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$ , un fort couplage entre ferroélectricité et magnétisme a été observé expérimentalement<sup>47</sup>. Les auteurs montrent que le retournement de la polarisation électrique par le biais d'un champ magnétique est un phénomène très reproductible (Figure 19).



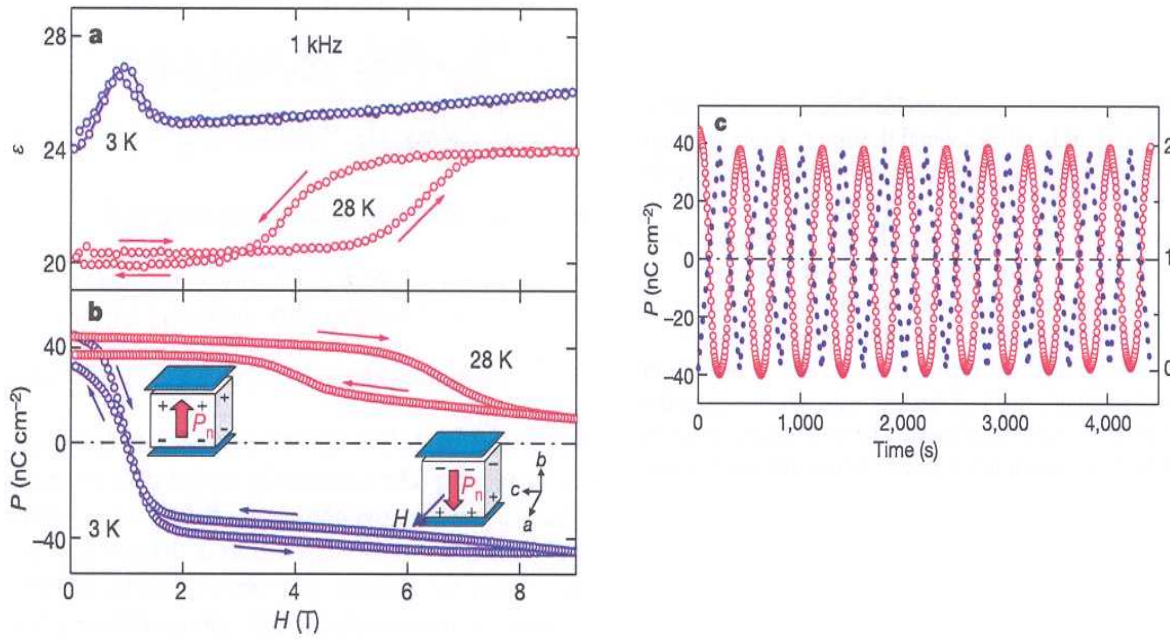


Figure 19 : Retournement de la polarisation électrique sous champ magnétique dans  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$ <sup>47</sup>.

(a) Variation de la constante diélectrique sous champ magnétique à 3K et 28K.

(b) Retournement de la polarisation sous champ magnétique à 3K et 28K.

(c) Reproductibilité du retournement de la polarisation en alternant le champ magnétique de 0 à 2T à 3K.

## f - Les structures en couches

Le but de ces structures pérovskites multicouches est d'induire un couplage magnétoélectrique indirect par le biais de l'électrostriction et/ou de la magnétostriction. Il s'agit donc de "superposer" de fines couches d'un oxyde ferromagnétique et d'un oxyde ferroélectrique ou de mélanger intimement les deux. On trouve, par exemple, les systèmes  $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{MnO}_3\text{-PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ( $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{MnO}_3\text{-PZT}$ ),  $\text{CoPd/PZT}$  ou encore  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-PZT}$  dans lesquels il est possible de changer l'aimantation de la couche magnétique en appliquant un champ électrique sur la couche ferroélectrique<sup>21</sup>.

Mais aussi dans bien d'autres composés de structures diverses tels que  $\beta\text{-Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ <sup>48</sup>,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{ZnFe}_{12}\text{O}_{22}$ <sup>49</sup>,  $\text{Li}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_2\text{F}$ <sup>50</sup> ou le réseau Kagomé  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ <sup>51</sup>, un effet magnétoélectrique a été mis en évidence. Ceci montre la variété des structures que peuvent présenter les composés multiferroïques et que bien d'autres sont encore à découvrir.

#### 4 - Vers les applications...

Ces dernières années, un grand intérêt a été porté à l'étude des matériaux magnétiques et à leur utilisation technologique<sup>12, 52</sup>. En effet, dans ces matériaux, un degré de liberté supplémentaire a permis de donner un renouveau aux technologies de l'information, ce degré de liberté est le spin de l'électron. C'est ainsi qu'est née l'électronique de spin ou "spintronique" avec la découverte de la magnétorésistance géante et colossale (utilisée dans les mémoires et les têtes de lecture) et qui se poursuit avec les vannes de spin (passage de courant entre deux couches ferromagnétiques orientées par un champ magnétique) et les transistors de spin (le courant polarisé en spin est contrôlé par un champ magnétique).

Une vanne de spin est composée d'une couche très faiblement coercitive (qui suit le champ magnétique extérieur) et d'une couche fortement coercitive (elle ne se retourne que dans un champ coercitif  $H_c$  fort) séparée par une barrière non magnétique. Si les couches ont des aimantations opposées, la résistance est nettement plus forte que lorsque les aimantations sont parallèles. On obtient donc une sorte d'interrupteur qui signale champ positif-champ négatif. Dans un transistor de spin, un courant polarisé en spin circule dans un canal semi-conducteur entre une source et un drain ferromagnétiques, le spin des porteurs dans le canal semi-conducteur peut être modulé par une tension de grille et/ ou un champ magnétique.

A ce degré de liberté, peut être ajoutée la polarisabilité ionique à l'origine de la ferroélectricité; une nouvelle voie de recherche s'est donc ouverte et concerne les matériaux multiferroïques<sup>52</sup>. Dans ces matériaux, on peut envisager d'utiliser indépendamment chaque paramètre d'ordre, par exemple contrôler l'aimantation via un champ électrique (ou inversement). Ceci offre la possibilité d'utiliser des dispositifs sans champ magnétique appliqué, permettant d'éviter les problèmes liés à la lecture et à l'écriture d'informations dans les mémoires magnétiques. On peut également envisager l'utilisation des deux paramètres d'ordre couplés, dans des dispositifs mêlant technologie des ferroélectriques (condensateurs, mémoires non volatiles), technologie de l'information ainsi que dispositifs optiques (modulateurs et processeurs optiques) par le biais de la biréfringence et des effets électrooptiques et magnétooptiques.

Par exemple, on peut imaginer stocker une information par le biais de l'aimantation et de la polarisation dans un seul bit multiferroïque, ou bien on peut imaginer que le processus d'écriture se fasse par le biais de la polarisation et que le processus de lecture se fasse par celui de l'aimantation induite.

Récemment, il a été montré que les matériaux multiferroïques offrent la possibilité d'encoder l'information par le biais de l'aimantation et de la polarisation pour obtenir quatre états logiques et ce, sur des couches minces nanométriques ferroélectriques et ferromagnétiques de  $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{MnO}_3$  (LBMO). Ces couches minces constituent la barrière isolante dans les vannes de spin à jonction tunnel qui exploitent les deux degrés de liberté du composé LBMO<sup>53</sup>. Dans ces vannes de spin, l'électrode supérieure est constituée d'une couche de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (LSMO) et l'électrode inférieure d'une couche d'or.

Ce type de dispositif permet d'explorer deux nouveaux concepts : les vannes de spin constituées d'une barrière ferromagnétique et l'influence de la ferroélectricité sur les propriétés d'effet tunnel. Le fonctionnement des vannes de spin est basé sur le fait que les électrons de conduction sont polarisés en spin, les électrons sont donc filtrés en fonction de leur spin. Ceci conduit à un courant polarisé en spin et à l'apparition d'un effet de

magnétorésistance tunnel (TMR) si l'une des deux électrodes magnétiques est ferromagnétique. A cela, s'ajoute un effet d'électrorésistance (ER), la densité de courant qui passe au travers de la barrière LBMO dépend de l'état "up" ou "down" de la polarisation ferroélectrique. Ce type de jonction conduit à un système à quatre états de résistance (Figures 20 et 21).

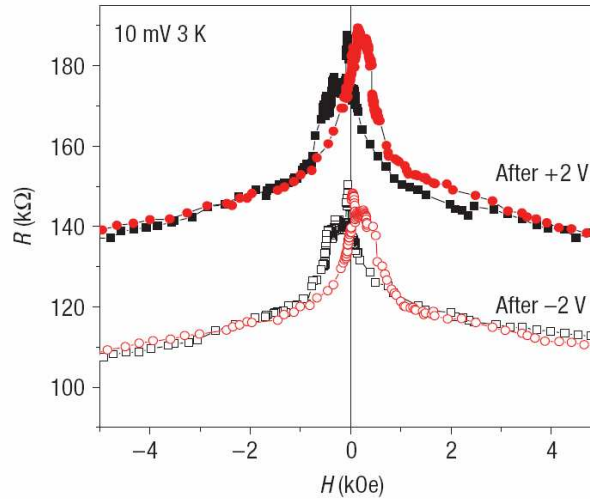


Figure 20 : Courbes de magnétorésistance à 4K à  $V_{dc} = 10\text{mV}$  dans une jonction LSMO/LBMO(2nm)/Au après l'application d'une tension de +2V et de -2V. La combinaison de l'effet magnétorésistif et électrorésistif conduit à un système à quatre états de résistance<sup>53</sup>.

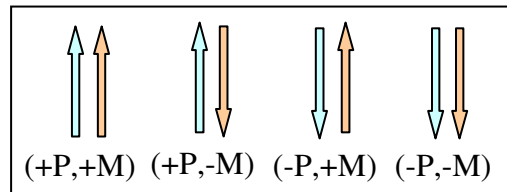


Figure 21 : Bit multiferroïque à quatre états.

Une utilisation potentielle de ces matériaux nécessite cependant d'avoir des matériaux de haute pureté, de très bonne résistivité, possédant un fort signal magnétique, électrique ainsi que magnétoélectrique, de même que des températures de transition élevées (si possible au-dessus de l'ambiante). Ceci restreint considérablement le nombre de matériaux potentiellement intéressants d'un point de vue technologique. Nous avons choisi de synthétiser et d'étudier les propriétés électriques et magnétiques de l'un d'entre eux,  $\text{BiFeO}_3$  pur et substitué, en vue de mettre en évidence expérimentalement un couplage entre l'ordre électrique et l'ordre magnétique.

## Bibliographie

Propriétés physiques des cristaux, J.F. Nye, Dunod (1961)  
Introduction à la physique de l'état solide, C. Kittel, 7<sup>ème</sup> Edition, Dunod (1970)  
Théorie du magnétisme, A. Herpin, PUF (1968)  
Diélectriques solides anisotropes et ferroélectricité, L. Eyraud, Gauthier-Villars Paris (1967)

- 
- <sup>1</sup> J. Valasek, *Physical Review*, **17**, 475 (1921)  
<sup>2</sup> The Landau Theory of Phase Transition, J.C. Tolédano, P. Tolédano, World Scientific Lecture Notes in Physics, vol.3, World Scientific (1987)  
<sup>3</sup> J. Shieh, J. E. Huber, N. A. Fleck, *Journal of The European Ceramic Society* **26**, 95 (2006)  
<sup>4</sup> C.S. Lynch, L. Chen, W. Yang, Z. Suo, R.M. McMeeking, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* **6** N°2, 191 (1995)  
<sup>5</sup> H. Cao, A.G. Evans, *Journal of the American Ceramic Society* **77** N°7, 1783 (1994)  
<sup>6</sup> G.A. Smolensky, V.A. Isupov, *Journal de Physique, Colloque C2*, supplément au n°4, Tome 33, C2 (1972)  
<sup>7</sup> V. Goldschmidt, *Geochemistry*, Oxford University Press (1958)  
<sup>8</sup> J.B. Goodenough, *Physical Review*, **100**, 564 (1955)  
<sup>9</sup> P.W. Anderson, N.J. Murray Hill, "New approach to the theory of superexchange interactions", *Physical Review*, **115**, 2 (1959)  
<sup>10</sup> I.E. Dzialoshinskii, *Soviet Physics. JETP*, **5**, N°6, 1259 (1957)  
<sup>11</sup> T. Moriya, *Physical Review*, **120**, N°1, 91 (1960)  
<sup>12</sup> G. A. Smolenskii, A.I. Agranovskaya, V. A. Isupov, *Soviet Physics. Solid State*, **1**, 149 (1959)  
<sup>13</sup> Landau et Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon (1958)  
<sup>14</sup> S.L. Hou, N. Bloembergen, *Physical Review*, **138**, N°4A, 1218 (1965)  
<sup>15</sup> I.E. Dzialoshinskii, *Soviet Physics – JETP*, **10**, 628 (1959)  
<sup>16</sup> V.L. Indenbom, *Soviet Physics - Crystallography*, **5**, 493 (1960)  
<sup>17</sup> G.A. Smolenskii, I.E. Chupis, *Soviet Physics Uspekhi*, **25**(7), 475 (1982)  
<sup>18</sup> H. Schmid, *Ferroelectrics*, **162**, 317 (1994)  
<sup>19</sup> C. Ederer, N. A. Spaldin, *Physical Review B*, **76**, 214404 (2007)  
<sup>20</sup> B. B. V. Aken, J-P. Rivera, H. Schmid, M. Fiebig, *Nature*, **449**, 702 (2007)  
<sup>21</sup> *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals*, H. Schmid, A.J. Freeman, Gordon and Breach (1975)  
<sup>22</sup> W. Erenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott, *Nature*, **442**, 759 (2006)  
<sup>23</sup> A. K. Agyei, J.L. Birman, *Journal of Physics : Condensed Matter*, **2**, 3007 (1990)  
<sup>24</sup> I.A. Sergienko, E. Dagotto, *Physical Review B*, **73**, 094434 (2006)  
<sup>25</sup> D.I. Khomskii, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **00**, 000-0001 (2006)  
<sup>26</sup> M. Mostovoy, *Physical Review Letters*, **96**, 067601 (2006)  
<sup>27</sup> E. Asher, H. Rieder, H. Schmid, H. Stössel, *Journal of Applied Physics*, **37**, 1404 (1966)

- <sup>28</sup> L.N. Baturov, B.I. Al'shin, Yu.N. Yarmukhamedov, Soviet Physics. Solid State, **20**, 1300 (1978)
- <sup>29</sup> G.A. Samara, J.F. Scott, Solid State Communication, **21**, 167 (1977)
- <sup>30</sup> D.L. Fox, J.F. Scott, Journal of Physics C, **10**, L329 (1977)
- <sup>31</sup> Ph. Sciau, M. Clin, J-P. Rivera, H. Schmid, Ferroelectrics, **105**, 201 (1990)
- <sup>32</sup> J.F. Scott, D.R. Tilley, Ferroelectrics, **161**, 225 (1994)
- <sup>33</sup> B.I. Al'shin, D.N. Astrov, L.N. Baturov, Pis'ma, JETP Letters, **22**, 214 (1975)
- <sup>34</sup> T. M. Perekalina, E.V. Sidnenko, S.L. Cherkezian, E.M. Smirnovskaya, V.E. Makhotkin, Soviet Physics-JETP, **52**, 1179 (1980)
- <sup>35</sup> R.E. Newman, J.J. Kramer, W.A. Schulze, L.E. Cross, Journal of Applied Physics, **49**, 6088 (1978)
- <sup>36</sup> F. Bertaut, F. Forrat, P. Fang, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, **256**, 1958 (1963)
- <sup>37</sup> T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura, Nature, **426**, 55 (2003)
- <sup>38</sup> T. Kimura, G. Lawes, T. Goto, Y. Tokura, A.P. Ramirez, Physical Review B, **71**, 224425 (2005)
- <sup>39</sup> T. Lottermoser, T. Lonkai, U. Amann, D. Hohlwein, J. Ihringer, M. Fiebig, **430**, 541 (2004)
- <sup>40</sup> M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Fröhlich, A.V. Goltsev, R.V. Pisarev, Nature, **419**, 818 (2002)
- <sup>41</sup> T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, Y. Tokura, Physical Review B, **67**, 180401 (2003)
- <sup>42</sup> G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, N.N. Krainik, A.I. Agranovskaya, Bulletin of The Academy of Sciences of The USSR, Physical Series, **25**, 1345 (1961)
- <sup>43</sup> V.V. Sklyarevskii, V.P. Romanov, I.I. Lukashevich, N.I. Filippov, Yu. N. Venevtsev, A.S. Viskov, Abstract of Papers of the 14<sup>th</sup> All-Union Conference On Low Temperature Physics, Khar'kov, 97 (1967)
- <sup>44</sup> L.H. Ismailzade, R.G. Yakupov, Physica Status Solidi A, **22**, K163 (1974)
- <sup>45</sup> I.H. Ismailzade, R.G. Yakupov, T.A. Melik-Shanazarova, Physica Status Solidi A, **6**, K85 (1971)
- <sup>46</sup> G.R. Blake, L.C. Chapon, P.G. Radaelli, S. Park, N. Hur, S-W Cheong, J. Rodriguez-Carvajal, Physical Review B, **71**, 214402 (2005)
- <sup>47</sup> N. Hur, S. Park, P.A. Sharma, J.S. Ahn, S. Guha, S-W. Cheong, Nature, **429**, 392 (2004)
- <sup>48</sup> B.K. Ponomarev, A.I. Popov, E. Steep, H. Wiegmann, A.G.M. Jansen, P. Wyder, B.S. Red'kin, Physics of The Solid State, **47**, N°7, 1326 (2005)
- <sup>49</sup> T. Kimura, G. Lawes, A.P. Ramirez, Physical Review Letters, **94**, 137201 (2005)
- <sup>50</sup> L.H. Ismailzade, R.G. Yakupov, T.A. Melik-Shanazarova, Physica Status Solidi A, **8**, K63 (1971)
- <sup>51</sup> G. Lawes, A.B. Harris, T. Kimura, N. Rogado, R.J. Cava, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, T. Yildirim, M. Kenzelmann, C. Broholm, A.P. Ramirez, Physical Review Letters, **95**, 087205 (2005)
- <sup>52</sup> N.A. Hill, Journal of Physical Chemistry B, **104**, N°29, 6694 (2000)
- <sup>53</sup> M. Gajek, M. Bibès, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, A. Fert, Nature Materials, **6**, 296 (2007)

## Chapitre 2

### Synthèse et caractérisation physico-chimique des composés $\text{BiFeO}_3$ et $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$

Les objectifs de ce travail, exposés plus haut, rendaient nécessaire l'élaboration de matériaux sous forme de poudres et de monocristaux. Les poudres nous ont permis d'effectuer des mesures magnétiques locales et macroscopiques. Les monocristaux étaient indispensables pour les mesures électriques afin de s'affranchir des problèmes de courants de fuite aux joints de grain.

Dans ce chapitre, je présente et discute les méthodes d'élaboration relatives à  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ . Je détaillerai également les méthodes d'analyse par diffraction des rayons X, par microsonde électronique et par thermogravimétrie qui nous ont permis de caractériser les matériaux synthétisés. Les résultats obtenus sur le composé  $\text{BiFeO}_3$  ont fait l'objet d'une publication<sup>1</sup>.

#### I - Synthèse et caractérisation de $\text{BiFeO}_3$ sous forme de poudre

Dans le but d'effectuer des mesures magnétiques macroscopiques sur le composé  $\text{BiFeO}_3$ , nous avons synthétisé le composé sous forme polycristalline. L'une des techniques les plus utilisées pour synthétiser des oxydes mixtes est la réaction en voie solide à partir des oxydes simples.

##### 1 - Réaction en phase solide

La réaction en phase solide consiste à faire réagir à haute température sous air ou sous atmosphère contrôlée des oxydes ou des carbonates dans des proportions stœchiométriques. Ce type de réaction repose sur la propriété de diffusion des éléments dans l'état solide à haute température. Pour cela, il est nécessaire de mélanger et broyer finement les oxydes simples sous forme de poudre. Ceci permet également d'éviter la formation d'oxydes de compositions voisines, qui apparaissent sur le diagramme d'équilibre des phases.

La synthèse par voie solide de  $\text{BiFeO}_3$  à partir d'un mélange stœchiométrique de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est assez délicate. En effet, le diagramme de phase montre que deux oxydes sont susceptibles d'entrer en compétition avec  $\text{BiFeO}_3$  lors de la synthèse du composé, réduisant ainsi les chances d'obtenir la phase  $\text{BiFeO}_3$  sans impureté<sup>2</sup>. Par ailleurs, une étude de la cinétique de réaction permet de prévoir la stabilité de la phase en fonction du temps de réaction<sup>3</sup>.

##### a - Diagramme de phase $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Le diagramme d'équilibre d'un système permet de représenter les domaines de stabilité des phases et les conditions d'équilibre entre plusieurs phases en fonction de la température et de la composition. Il permet de prévoir dans quelles conditions une réaction chimique est possible thermodynamiquement.

Le domaine de stabilité de  $\text{BiFeO}_3$  peut être résumé dans le diagramme de phase binaire  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  de la figure 1.

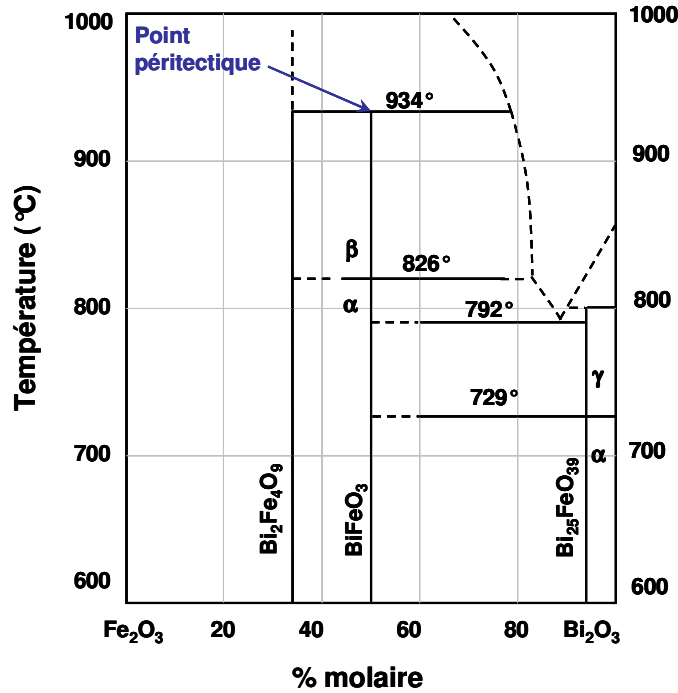


Figure 1 : Diagramme d'équilibre binaire  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dans l'intervalle de température 600°-1000°C<sup>2</sup>.

Comme on peut le voir sur le diagramme, la synthèse par voie solide de  $\text{BiFeO}_3$  à partir d'un mélange équimolaire de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  peut conduire à la formation de deux autres composés définis (droites verticales sur la figure 1) :  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ <sup>4</sup> et  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ <sup>5, 6</sup>. En effet, une légère perte en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  due à la volatilité de l'oxyde de bismuth à hautes températures conduit à la formation d'une phase pauvre en bismuth :  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Au contraire, un léger excès de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dans les réactifs pour compenser la perte au feu peut entraîner la formation d'un oxyde riche en bismuth :  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ .

Par ailleurs, la transformation allotropique  $\alpha \leftrightarrow \beta$  à 826°C ( 823°C d'après E.I. Speranskaya et al.<sup>7</sup> ou 825°C d'après Tabares-Munoz et al.<sup>8</sup>) correspond à une transition structurale entre une phase rhomboédrique  $\alpha$ - $\text{BiFeO}_3$  de groupe d'espace  $R3c$  et une phase prototype  $\beta$ - $\text{BiFeO}_3$  jusqu'à présent considérée rhomboédrique ( $R3m$ ). Cependant, très récemment, il a été mis en évidence dans un film mince épitaxié de  $\text{BiFeO}_3$  qu'entre 820 et 950°C la phase  $\beta$ - $\text{BiFeO}_3$  est orthorhombique<sup>9</sup>. La transition structurale entre la phase prototype  $\beta$  haute température et la phase  $\alpha$  basse température correspond à une rotation des octaèdres d'oxygène autour de l'axe  $c$  ainsi qu'au déplacement le long de ce même axe des ions Fe situés au milieu des octaèdres, permettant l'apparition de la ferroélectricité dans la structure (Figure 2).



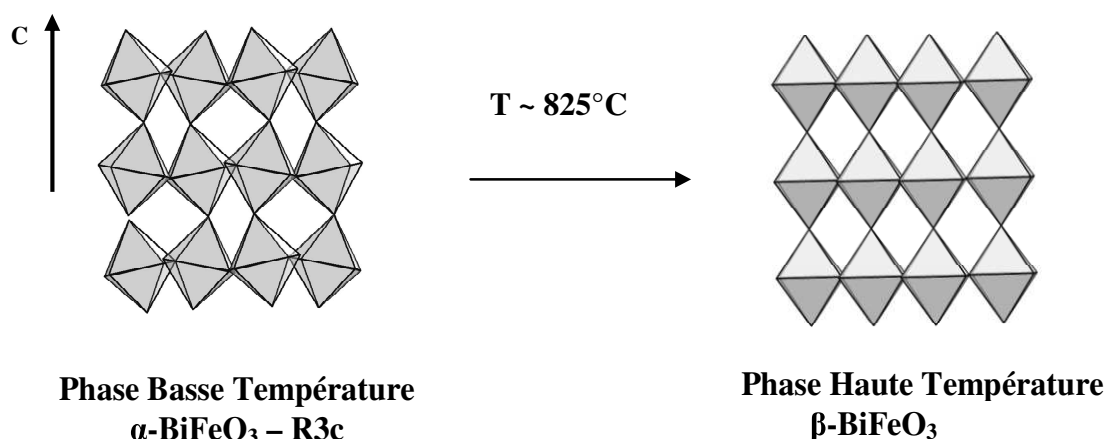


Figure 2 : Transition structurale entre les phases rhomboédriques  $\alpha\text{-BiFeO}_3$  (R3c) et la phase haute température  $\beta\text{-BiFeO}_3$  orthorhombique considérée jusqu'à présent rhomboédrique (R3m).

Au dessus de  $934^\circ\text{C}$  ( $961^\circ\text{C}$  d'après E.I. Speranskaya et al.<sup>7</sup> ou  $960^\circ\text{C}$  d'après Tabares-Munoz et al.<sup>8</sup>),  $\text{BiFeO}_3$  se décompose en une phase solide et une phase liquide. Il s'agit d'une fusion non homogène dite "non congruente". Le point de décomposition est appelé point péritectique et correspond à la décomposition :

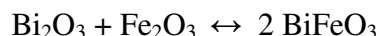


Nous préciserons dans le paragraphe 5 p.52 les différentes transitions structurales du composé  $\text{BiFeO}_3$  afin de compléter le diagramme présenté figure 1. Cependant, ce diagramme nous a permis dans un premier temps de connaître le domaine de stabilité de la phase  $\alpha\text{-BiFeO}_3$  et de la synthétiser sous forme polycristalline et monocristalline.

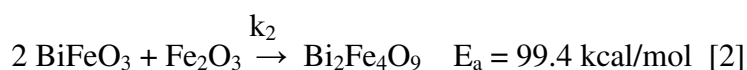
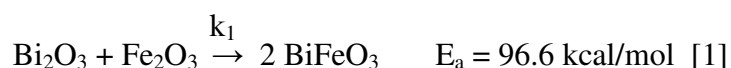
### b - Etude des cinétiques de réactions<sup>3</sup>

La cinétique de réactions est également un paramètre important pour mettre en œuvre une procédure de synthèse. Les études cinétiques faites sur le composé  $\text{BiFeO}_3$  permettent de montrer que :

- de  $625^\circ$  à  $675^\circ\text{C}$ , la réaction par voie solide des deux oxydes  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  conduit à une réaction incomplète :



- au dessus de  $675^\circ\text{C}$ , il a été mis en évidence deux réactions successives :



où  $E_a$  est l'énergie d'activation (ou énergie nécessaire pour initier la réaction chimique)



Ceci montre que les énergies d'activation des deux réactions [1] et [2] sont très proches. Cependant, les constantes de vitesse montrent que la formation de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  est cinq fois plus rapide que la formation de  $\text{BiFeO}_3$  ( $k_2 > k_1$ ).

- de  $675^\circ$  à  $830^\circ\text{C}$ , il est possible d'obtenir  $\text{BiFeO}_3$  pur en choisissant des conditions de synthèse qui favorisent une réaction rapide et complète (par exemple en se plaçant rapidement à  $830^\circ\text{C}$  pendant un temps très court). Dans ces conditions, la réaction [2] en compétition est évitée.

- au dessus de  $830^\circ\text{C}$ , la formation de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  devient plus de six fois plus rapide que la formation de  $\text{BiFeO}_3$ , il devient alors difficile d'empêcher la formation de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ .

On montre ainsi qu'il est plus favorable d'un point de vue cinétique de former  $\text{BiFeO}_3$  sous la forme  $\alpha$  que sous la forme  $\beta$ . La synthèse de la phase  $\alpha$ - $\text{BiFeO}_3$  nécessite un contrôle judicieux de la température et du temps de réaction pour éviter la formation de l'oxyde parasite  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  tout en assurant une réaction complète.

### c - Protocole expérimental

Deux types de procédures d'élaboration par voie solide d'échantillons polycristallins de  $\text{BiFeO}_3$  ont été proposés pour éviter la formation de l'oxyde  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Il s'agit soit d'un traitement thermique à partir d'un large excès d'oxyde de bismuth, soit d'une réaction de calcination rapide à plus hautes températures<sup>10, 11, 12</sup>.

L'inconvénient de la première méthode est de former une grande quantité de  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  qu'il est difficile de séparer de  $\text{BiFeO}_3$ . L'inconvénient de la deuxième méthode est la contamination de l'échantillon par le creuset, qu'il soit en alumine ou en platine.

Afin d'effectuer des mesures magnétiques sur des échantillons polycristallins purs de  $\text{BiFeO}_3$ , nous avons cherché à optimiser les paramètres de synthèse (température, temps de réaction...) pour obtenir des poudres polycristallines (environ 10g). Les échantillons ont été synthétisés sous air par réaction en phase solide d'un mélange stœchiométrique des oxydes  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $> 99.8\%$ , Cogér) et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.998%, Alfa). Après broyage dans un mortier en agate, le mélange est introduit dans un creuset en alumine et porté à haute température.

Le traitement thermique effectué sous air est résumé sur la figure 3.

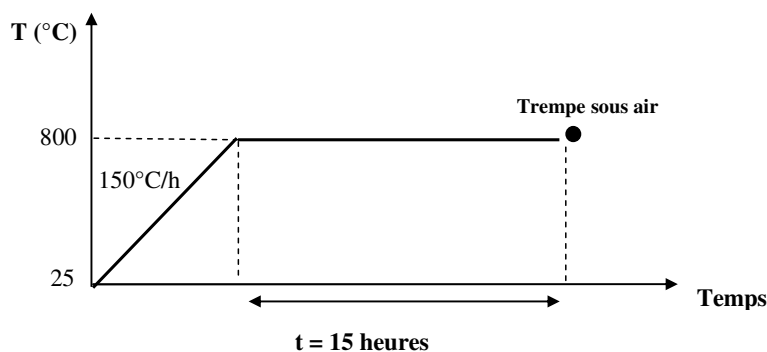


Figure 3: Traitement thermique utilisé pour la synthèse de  $\text{BiFeO}_3$  sous forme céramique.

## 2 - Caractérisation par diffraction des rayons X

La caractérisation par diffraction des rayons X a été effectuée à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre pour poudres de type  $(\theta, \theta)$  (D8 Advance de Bruker-axs) dont le rayonnement est produit par une anticathode de cuivre (de longueur d'onde  $\lambda_{\text{K}\alpha}=1.5418\text{\AA}$ ). L'échantillon est irradié par le faisceau de RX avec un temps d'acquisition de 20 secondes par pas de  $0.02^\circ$ . Les intensités des 18 réflexions ont été collectées entre  $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$  avec un détecteur ponctuel à diode ("sol-X" Bruker-axs). Le diffractomètre utilisé est piloté par ordinateur et équipé du logiciel de traitement des données EVA qui nous permet d'effectuer une recherche de phase sur nos composés. En effet, chaque nouvelle espèce cristalline est caractérisée par une liste de raies de diffraction répertoriée dans des bases de données (fiches JCPDS). On peut grâce à cette base de données procéder à l'identification d'une espèce cristalline. Le diagramme de poudre de  $\text{BiFeO}_3$  est présenté sur la figure 4.

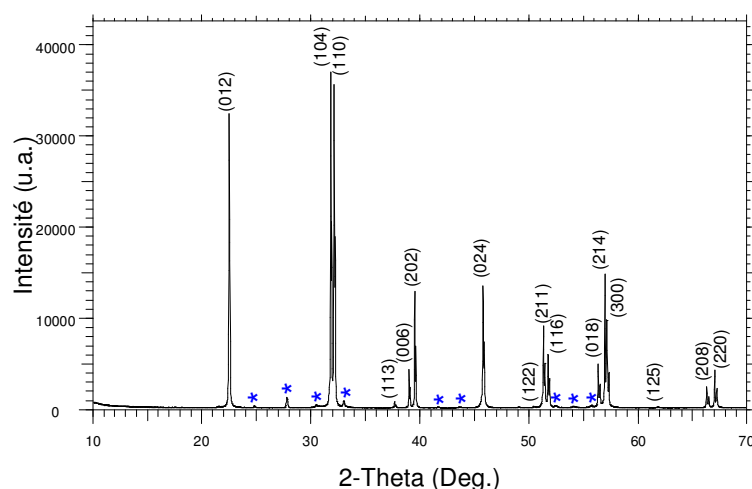


Figure 4 : Diagramme de poudres du composé  $\text{BiFeO}_3$  ( $\lambda_{\text{K}\alpha}(\text{Cu}) = 1.5418\text{\AA}$ ). Les astérisques correspondent au composé  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ .

L'analyse ne montre aucune trace de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  mais la présence en faible quantité de  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  (de l'ordre de 5%)<sup>5, 6</sup>. Cette phase parasite peut être lavée par filtration à l'acide nitrique dilué (environ 10%). Grâce à cette technique, nous obtenons une fine poudre grise de  $\text{BiFeO}_3$  monophasée (Figure 5).

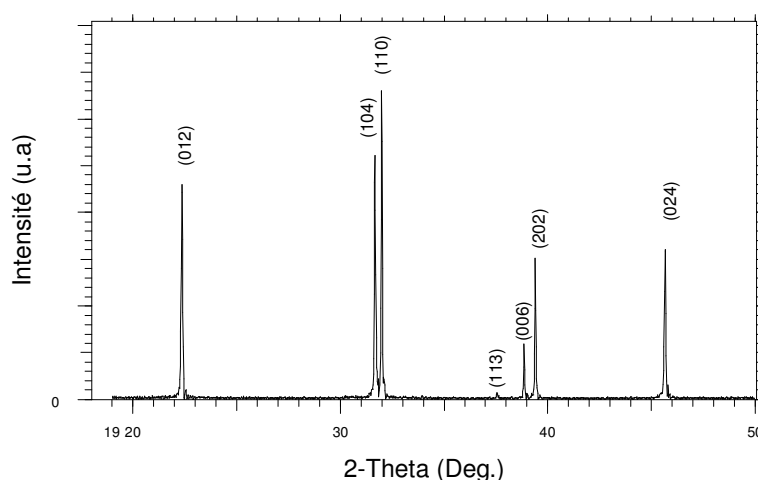


Figure 5 : Diagramme de poudres du composé  $\text{BiFeO}_3$  ( $\lambda_{\text{K}\alpha}(\text{Cu}) = 1.5418\text{\AA}$ ) après lavage. La phase parasite  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  est entièrement éliminée.

Le spectre obtenu est compatible avec la structure déterminée par F. Kubel et H. Schmid par diffraction des rayons X sur monocristal<sup>13</sup>. Il s'agit d'une structure de type pérovskite avec une distorsion rhomboédrique de la maille cubique idéale. Toutes les raies ont pu être indexées en utilisant la maille rhomboédrique de groupe d'espace  $R3c$  avec  $a_{\text{hex}} = 5,577 \text{ \AA}$  et  $c_{\text{hex}} = 13,866 \text{ \AA}$ .

### 3 - Structure cristalline

La faible distorsion de la maille de 0.65% montre que la maille rhomboédrique simple est très peu différente de la maille cubique idéale (Figure 6-a). Le nombre  $Z$  de motifs par maille est égal à 1 et les paramètres dans la maille dite "pseudo-cubique" sont :  $a = 3.96 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 89.47^\circ$ . Nous choisirons cette maille pseudo-cubique pour la plupart des représentations et directions cristallographiques utilisées dans ce manuscrit.

En réalité, pour décrire la maille rhomboédrique primitive de  $\text{BiFeO}_3$ , il est nécessaire de doubler la maille pseudo-cubique. Le nombre  $Z$  de motifs par maille est alors égal à 2 et les paramètres de maille sont :  $a_{\text{rh}} = 5.63 \text{ \AA}$  et  $\alpha_{\text{rh}} = 59.35^\circ$  (Figure 6-b).

Toute maille rhomboédrique peut également être décrite à partir d'une maille hexagonale trois fois plus grande (la conversion est détaillée dans le paragraphe suivant). Dans le cas de  $\text{BiFeO}_3$ , le nombre de motifs par maille est triplé ( $Z=6$ ) et les paramètres de maille sont :  $a_{\text{hex}} = 5.58 \text{ \AA}$  et  $c_{\text{hex}} = 13.87 \text{ \AA}$  (Figure 6-c).

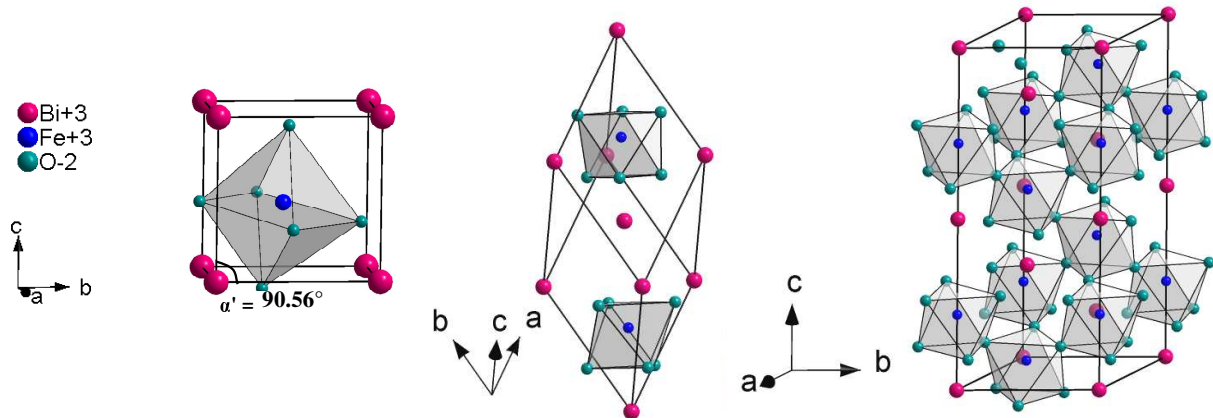


Figure 6 : Représentation de la structure cristalline de  $\text{BiFeO}_3$  dans :  
(a) la maille pseudo-cubique ( $a = 3.96 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 89.47^\circ$ )  
(b) la maille rhomboédrique ( $a_{\text{rh}} = 5.63 \text{ \AA}$  et  $\alpha_{\text{rh}} = 59.35^\circ$ )  
(c) la maille hexagonale ( $a_{\text{hex}} = 5.58 \text{ \AA}$  et  $c_{\text{hex}} = 13.87 \text{ \AA}$ )

Nous reviendrons plus en détail dans le chapitre suivant sur la structure cristalline de  $\text{BiFeO}_3$  et l'origine de la ferroélectricité dans ce composé.

**Conversion maille hexagonale  $\leftrightarrow$  maille rhomboédrique :**

Comme il est assez difficile d'effectuer des calculs dans une maille rhomboédrique, les cristallographes ont pour habitude de décrire la maille rhomboédrique dans la maille triple hexagonale. La maille rhomboédrique est dite "primitive" (c'est la plus petite maille qui en se répétant constitue le réseau cristallin), la maille hexagonale est dite "conventionnelle" ou "élémentaire" (c'est une maille dont les axes sont parallèles aux directions de symétrie du réseau, elle peut être multiple).

Il existe donc une relation entre la maille rhomboédrique et la maille hexagonale qui peut être décrite de la façon suivante : la maille rhomboédrique, caractérisée par les vecteurs de base  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (en rouge sur la Figure 7) est définie à partir du nœud origine (000) et de deux autres nœuds de coordonnées réduites  $(2/3, 1/3, 1/3)$  et  $(1/3, 2/3, 2/3)$  de la maille hexagonale, caractérisée par les vecteurs de base  $A$ ,  $B$ ,  $C$  (en pointillés noirs sur la Figure 7).

Il existe deux façons de définir la maille rhomboédrique à partir de la maille hexagonale : la maille directe (Figure 7-a) et la maille inverse (Figure 7-b).

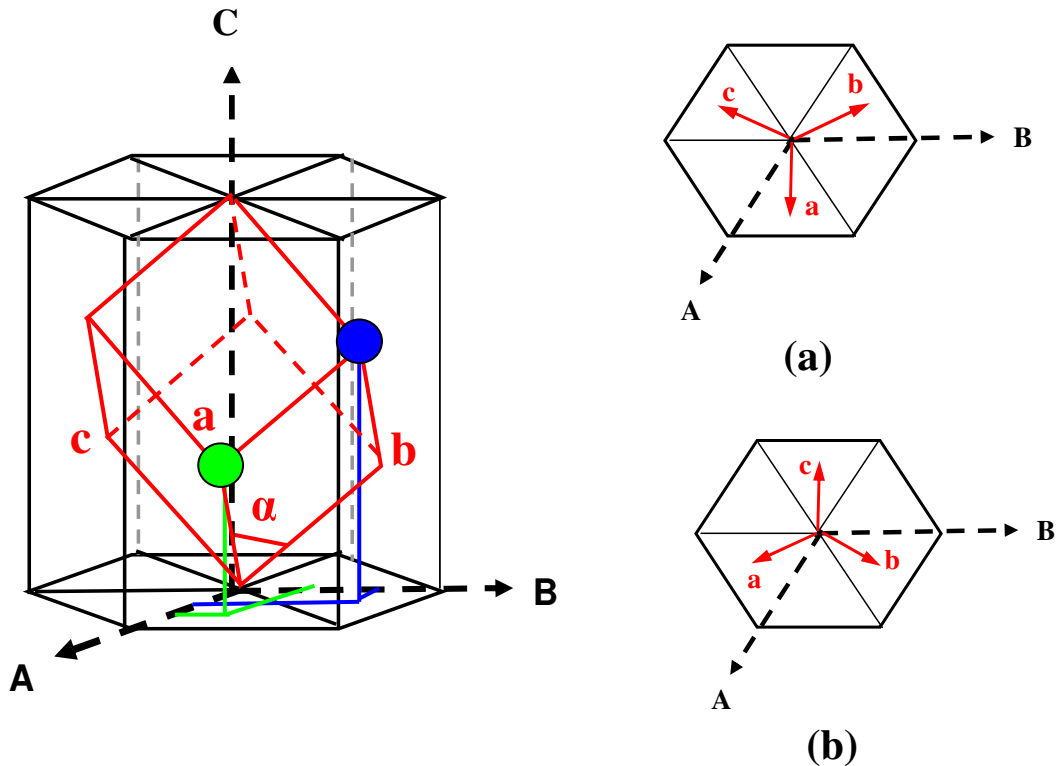


Figure 7 : Correspondance entre la maille rhomboédrique (en rouge) et la maille hexagonale triple (en noir) :

(a) est la description dans la maille rhomboédrique directe.

(b) est la description dans la maille rhomboédrique inverse.

#### 4 - Etude par thermogravimétrie

L'éventuelle non-stœchiométrie en oxygène de  $\text{BiFeO}_3$  a été étudiée par thermogravimétrie en atmosphère contrôlée entre 25 et 800°C. Le dispositif expérimental est décrit dans la référence<sup>14</sup>. La thermobalance B60 Setaram utilisée a une sensibilité de 0.015 mg correspondant, pour 1.5g d'échantillon, à une précision  $\Delta\delta$  de l'ordre de  $5.10^{-4}$  sur la composition en oxygène de l'oxyde. Pour appliquer la température, un four Chevenard a été utilisé. La poudre de  $\text{BiFeO}_3$  a été directement chauffée dans un creuset en alumine recristallisé, d'abord sous oxygène pur puis, sous argon. La pression d'oxygène dans l'argon correspond à moins de  $10^{-5}$  atm.

Aucune variation de composition n'a été détectée dans la gamme de température étudiée que ce soit sous oxygène ou sous argon. Ceci montre bien que  $\text{BiFeO}_3$  est un composé stœchiométrique en oxygène. L'utilisation d'une atmosphère plus réductrice (telle que  $\text{CO}$ - $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ ) correspondant thermodynamiquement au Fe avec un degré d'oxydation +2 et au Bi métallique, conduit à la décomposition de la phase pérovskite.

#### 5 - Mise en évidence des transitions structurales

Dans le but de préciser les différentes transitions structurales de  $\text{BiFeO}_3$ , nous avons effectué des mesures de calorimétrie à balayage différentiel (D.S.C.) d'une pastille polycristalline synthétisée préalablement à 830°C pendant 15 heures. Cette technique permet de déterminer la variation de flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température sous atmosphère contrôlée. Nous avons utilisé un dispositif DSC / T.G. Netsch (STA 449-C). L'échantillon sous forme de poudre d'environ 280 mg a été placé dans un creuset en alumine recouvert d'une feuille de platine à côté d'un autre creuset identique contenant de la poudre d'alumine (creuset témoin). Le thermocouple utilisé est en Pt-PtRh (10%) et nous avons appliqué un chauffage uniforme de 2°C/min jusqu'à 950°C.

La courbe D.S.C. de  $\text{BiFeO}_3$  obtenue sous air (Figure 8) montre l'existence de 2 pics endothermiques (A et B) observés à 820°C et 925°C. Le pic à 820°C correspond à une transformation réversible de  $\text{BiFeO}_3$ . Ce résultat est en bon accord avec les analyses effectuées précédemment sur un mélange de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ + $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>2, 7, 15</sup>. Le pic à 925°C correspond à une autre transition structurale, la fusion incongruente du matériau intervenant à une température légèrement supérieure à 950°C.

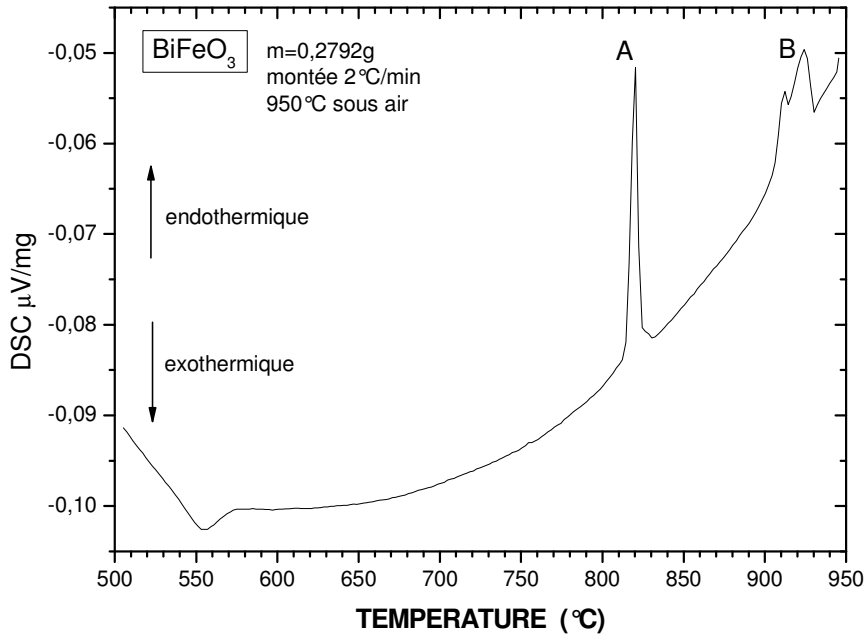


Figure 8 : Courbe de D.S.C. d'une pastille polycristalline de  $\text{BiFeO}_3$ . La vitesse de chauffage est de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Afin de mettre en évidence des changements de structure, de vérifier les températures déterminées par analyse thermique et d'identifier la température de Curie, nous avons mis en œuvre des mesures de diffraction de rayons X à hautes températures jusqu'à  $950^\circ\text{C}$ . Les diagrammes de poudres ont été enregistrés avec une anticathode de cuivre ( $\lambda_{\text{K}\alpha}\text{Cu} = 1.5418 \text{ \AA}$ ) à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 en géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$  et d'un détecteur ponctuel à diode. La chambre en température utilisée est équipée de 2 éléments chauffants entourant un porte échantillon en alumine et assurant un chauffage homogène par radiation pendant les mesures, d'un thermocouple en Pt/Pt-Rh situé à 3 mm de la surface de l'échantillon analysé et de fenêtres en Kapton. Cette chambre peut être utilisée sous air, gaz inerte ou sous vide jusqu'à  $1200^\circ\text{C}$ . Afin d'éviter la migration de phases liquides à travers l'alumine, le fond du porte-échantillon a été recouvert d'une fine feuille de platine.

Chaque diagramme a été enregistré entre  $20$  et  $70^\circ$  ( $2\theta$ ) avec des pas de  $0.02^\circ$  et un temps de comptage de 1s par pas. La figure 9 donne schématiquement une partie du programme de température. Les phases  $\alpha$ - $\text{BiFeO}_3$ ,  $\beta$ - $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  et  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  ont été indexées à partir des fiches JCPDS 71-2494<sup>16</sup>, 72-2112<sup>17</sup>, 46-0416<sup>5,6</sup> et 74-1098<sup>18</sup> respectivement. Pour étudier la transformation allotropique de  $\text{BiFeO}_3$ , les diagrammes ont été analysés et les paramètres cristallins calculés à l'aide du programme FPM du logiciel EVA de Bruker-axs.

La figure 10 montre les diagrammes de diffraction X enregistrés à  $30^\circ\text{C}$ ,  $900$ ,  $910$ ,  $930$  et  $950^\circ\text{C}$ . Pour des températures supérieures à  $920$ - $930^\circ\text{C}$ , une transition structurale se produit.  $\text{BiFeO}_3$  devient cubique, le spectre à  $950^\circ\text{C}$  a été indexé avec le paramètre de maille  $a_{\text{cub}} = 5.615 \pm 0.003 \text{ \AA}$ . A partir de  $T = 950^\circ\text{C}$  débute la décomposition de la phase  $\text{BiFeO}_3$  cubique en une phase solide  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  et une phase liquide (Figure 10). Cette température correspond à la température de fusion péritectique.

La détermination de la structure cristalline à partir des données de poudres obtenues entre 830°C et 920°C a été obtenue en utilisant une méthode dichotomique avec le programme DICVOL06. En n'interdisant aucune symétrie particulière au départ, le programme d'indexation automatique génère plusieurs solutions uniquement pour un système cristallin orthorhombique. La meilleure solution peut être ensuite sélectionnée sur la base d'un facteur de qualité ou figure de mérite. Dans le cas présent, les figures de mérite sont relativement faibles ( $M(12)=11$ ) et ne permettent pas de garantir la validité d'une solution d'indexation. Dans ces conditions, il est à ce stade difficile d'examiner des extinctions systématiques pour déterminer le groupe d'espace. De nouvelles mesures sur poudre à 850°C sont prévues sur un plus grand domaine angulaire avec un temps de comptage plus long.

Le premier pic endothermique (A) enregistré par D.S.C. à 820°C est en accord avec les mesures de diffraction RX haute température et correspond à la transition structurale de  $\alpha\text{-BiFeO}_3$  rhomboédrique ( $R3c$ )  $\leftrightarrow$   $\beta\text{-BiFeO}_3$  orthorhombique.

Le deuxième pic (B) à 925°C correspond à la transition structurale  $\beta\text{-BiFeO}_3$  orthorhombique  $\leftrightarrow$   $\gamma\text{-BiFeO}_3$  cubique.

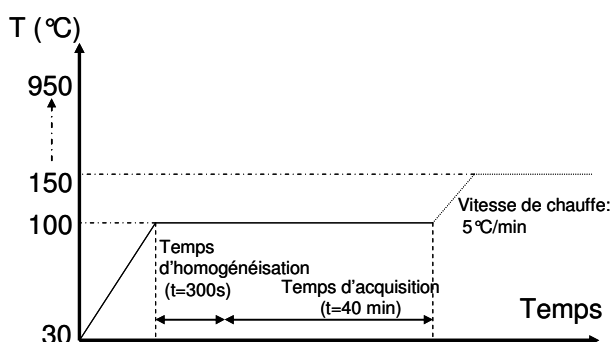


Figure 9 : Programme de température utilisé pour les expériences de diffraction des rayons X en température.

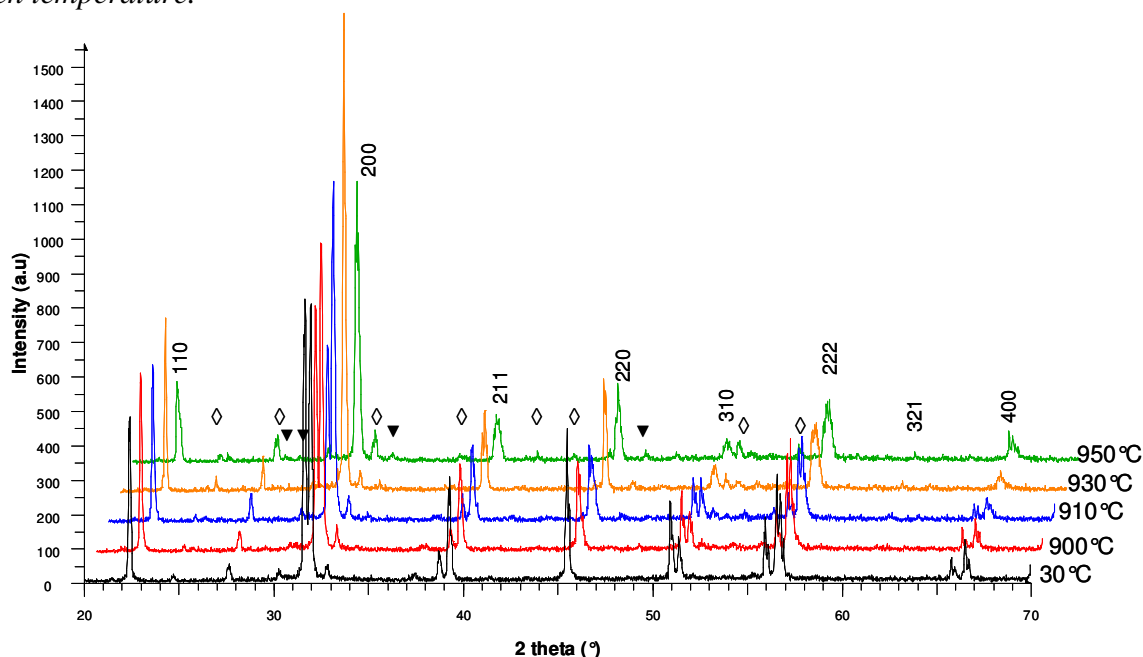


Figure 10 : Diagramme de diffraction X en température d'une poudre de  $\text{BiFeO}_3$ . On notera l'apparition de la phase cubique à  $T=930^\circ\text{C}$  que nous avons indexée pour  $T=950^\circ\text{C}$  avec le paramètre de maille  $a = 5.615 \text{ \AA}$ . (◇ :  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ , ▼ :  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ )



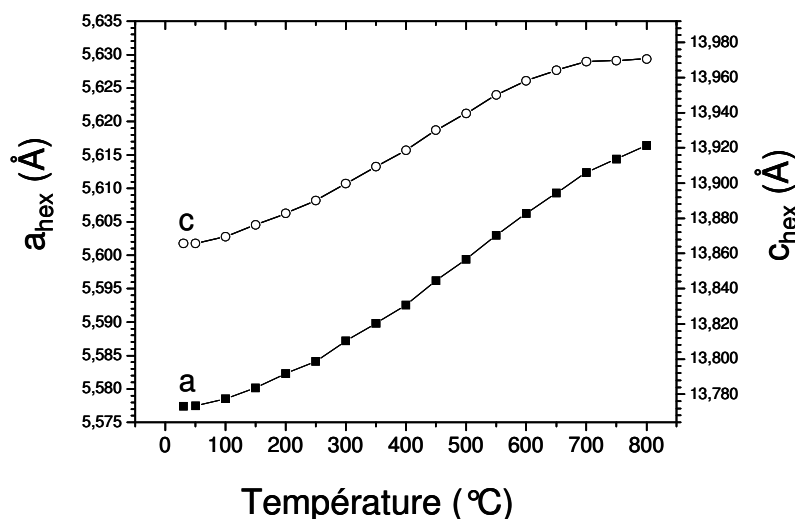


Figure 11 : Dépendance en température des paramètres cristallins de  $\alpha\text{-BiFeO}_3$  ( $30^\circ\text{C} < T < 800^\circ\text{C}$ ).

En dessous de  $820^\circ\text{C}$ ,  $\alpha\text{-BiFeO}_3$  peut être décrit comme rhomboédrique (R3c) avec les paramètres calculés à  $800^\circ\text{C}$  :  $a_{\text{hex}} = 5,616 \pm 0,002 \text{ \AA}$ ,  $c_{\text{hex}} = 13,970 \pm 0,002 \text{ \AA}$ . Basée sur les données expérimentales, nous avons tracé la dépendance en température des paramètres cristallins de la phase  $\alpha\text{-BiFeO}_3$  stable pour  $30^\circ\text{C} < T < 820^\circ\text{C}$  (Figure 11).

Au dessus de  $820^\circ\text{C}$ ,  $\beta\text{-BiFeO}_3$  est orthorhombique.

Pour  $925^\circ\text{C} < T < 950^\circ\text{C}$ , la phase est cubique (Pm3m) avec comme paramètre de maille :  $a = 5,615 \pm 0,003 \text{ \AA}$ .

Cette étude nous a permis d'estimer la température de Curie du composé  $\text{BiFeO}_3$  pur,  $T_c = 820^\circ\text{C}$  (1120 K). Cette valeur est comparable à celles déterminées antérieurement par diffraction des rayons X ( $T_c = 845^\circ\text{C}$ )<sup>19</sup> ou par extrapolation des données de mesures diélectriques à haute température d'une solution solide de  $\text{BiFeO}_3$  avec  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ , ( $T_c = 850^\circ\text{C}$ )<sup>20</sup>.

## 6 - Conclusion

Les échantillons polycristallins de  $\text{BiFeO}_3$  obtenus par une réaction en voie solide nous a permis de mettre en évidence les deux transitions structurales du composé  $\text{BiFeO}_3$  par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) et diffraction des rayons X entre  $30^\circ$  et  $950^\circ\text{C}$ . Nous confirmons que la transition structurale à la température de Curie électrique (que nous avons estimée à  $T = 820^\circ\text{C}$ ) correspond au passage d'une phase rhomboédrique à une phase orthorhombique et non une autre phase rhomboédrique, telle que celle qui apparaissait jusqu'à présent dans les diagrammes de phase. Ces poudres nous ont permis d'effectuer des mesures magnétiques macroscopiques au magnétomètre SQUID et également des mesures magnétiques locales par spectroscopie Mössbauer.



## II - Synthèse et caractérisation de monocristaux de $\text{BiFeO}_3$

En vue d'étudier les propriétés intrinsèques de  $\text{BiFeO}_3$ , nous avons cherché à synthétiser des monocristaux de taille millimétrique. Plus spécifiquement, les mesures électriques nécessitent l'utilisation d'échantillons plaquettaires (surface importante et épaisseur fine), ce qui permet de maximiser le champ électrique appliqué aux bornes de l'échantillon, de même que la quantité de charges, proportionnelle à sa surface. Enfin, les mesures électriques effectuées sur monocristaux atténuent les courants parasites liés à la présence d'impuretés conductrices au niveau des joints de grains dans les échantillons polycristallins.

Les premiers monocristaux de  $\text{BiFeO}_3$  synthétisés par flux n'ayant pas permis de mesurer de cycle d'hystérésis ferroélectrique à température ambiante, les cristaux étant trop conducteurs<sup>8</sup>, nous avons cherché une nouvelle procédure de croissance cristalline afin d'obtenir des monocristaux de haute résistivité.

### 1 - Technique de croissance en flux

Le composé  $\text{BiFeO}_3$  ne présente pas de point de fusion congruent, c'est-à-dire qu'à la température de fusion, il se décompose en une phase solide  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  et une phase liquide (Figure 12). La fusion de ce matériau est dite péritectique. Les cristallisations courantes à partir d'une phase liquide de composition stœchiométrique sont assez rares et la méthode la plus répandue pour élaborer des monocristaux de composés à point de fusion non congruente est la technique de croissance en flux. Le flux est le nom donné au solvant ou à l'espèce chimique qui permet d'obtenir la phase liquide à une température inférieure à celle de la température péritectique. Le plus souvent, il est constitué de l'un ou de plusieurs des constituants du matériau.

Il s'agit, dans notre cas, de se placer dans un domaine de composition où des cristaux de  $\text{BiFeO}_3$  peuvent croître à partir d'une solution homogène à haute température. Ce domaine est représenté sur la figure 12.

La frontière séparant la phase liquide (L) de la phase liquide+solide ( $L+\alpha$  et  $L+\beta$ ) est appelée "liquidus" (en pointillé sur la figure 12), elle décrit la variation de la composition de la phase liquide en fonction de la température.

Les compositions nominales du mélange  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:Fe}_2\text{O}_3$  favorables à la croissance de cristaux de la phase  $\alpha$  présentent toutes un excès de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  par rapport à la composition  $\text{BiFeO}_3$  et sont approximativement comprises entre 80:20 et 90:10 en % molaire. Les expériences de croissance sont conduites dans des creusets dont le matériau (Pt, Au,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\ldots$ ) est choisi de façon à contaminer le moins possible les cristaux.

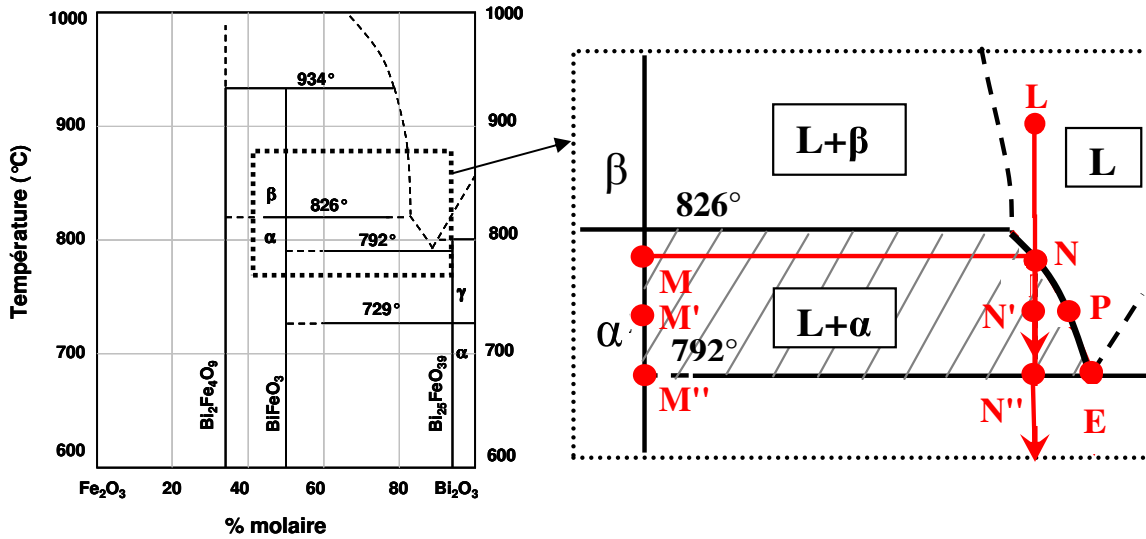


Figure 12 : Région du diagramme d'équilibre du système  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  considérée pour la synthèse de monocristaux de  $\text{BiFeO}_3$ .

Les principales étapes de la synthèse cristalline sont les suivantes (Figure 12) :

- Le mélange  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:Fe}_2\text{O}_3$  (de pourcentage molaire 80:20 à 90:10) est chauffé à une température d'environ  $850^\circ$  pendant quelques heures jusqu'à la fusion complète (Point L).
- La fusion du mélange est suivie d'un refroidissement lent dans un intervalle de température où le cristal souhaité peut précipiter ( $T(\text{Point E}) < T < T(\text{Point N})$ , Figure 12). La croissance de  $\text{BiFeO}_3$  débute en N et se termine en N''. Au point N', la répartition de la phase liquide (L) et de la phase  $\alpha\text{-BiFeO}_3$  est donnée par les relations suivantes :

$$L \text{ (en \%)} = M'N' / M'P$$

$$\alpha \text{ (en \%)} = N'P / M'P$$

$$\text{D'où } L / \alpha = M'N' / N'P$$

On comprend donc que plus le point N est placé haut sur le liquidus, plus la proportion de la phase  $\alpha$  sera importante. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi de partir d'une composition  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:Fe}_2\text{O}_3$  proche de 80:20. Au cours du refroidissement, la composition du liquide suit le liquidus, le rapport  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  dans la phase liquide augmente, le rapport  $L / \alpha$  diminue.

- La composition du liquide varie pour atteindre la composition eutectique E à la température  $T \sim 790^\circ\text{C}$ . A cette température, la phase liquide se solidifie et la cristallisation est terminée. Le mélange est alors refroidi rapidement jusqu'à température ambiante. Le mélange solide se compose de deux phases :  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ .

L'extraction des cristaux se fait généralement soit en utilisant des techniques de décantation, qui consistent à éliminer le flux encore liquide juste avant l'eutectique, soit par dissolution du flux ou bien mécaniquement à température ambiante. Nous avons utilisé cette dernière technique pour extraire les monocristaux.

### a - Protocole expérimental

Nous avons effectué des expériences de cristallogenèse dans un four à moufle (Pyrox) en partant de mélanges de différentes compositions  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:Fe}_2\text{O}_3$ . Les meilleurs résultats ont été obtenus à partir d'un mélange  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:Fe}_2\text{O}_3$  de composition 78:22 en % molaire (proche de 80:20). La synthèse a été effectuée dans des creusets en alumine (diamètre de 6 cm) à partir d'une quantité de 75g de poudre fine et homogène. La poudre a été obtenue en mélangeant intimement dans l'eau déionisée les oxydes  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (> 99.8%, Cogér) et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.998%, Alfa) au moyen d'un broyeur à pales (Attritor).

Le traitement thermique retenu comporte un palier de quelques heures à 850°C assurant la fusion complète du mélange suivi d'un refroidissement lent jusqu'à 750°C, température à laquelle la croissance cristalline se termine (Figure 13). Le four est alors coupé.

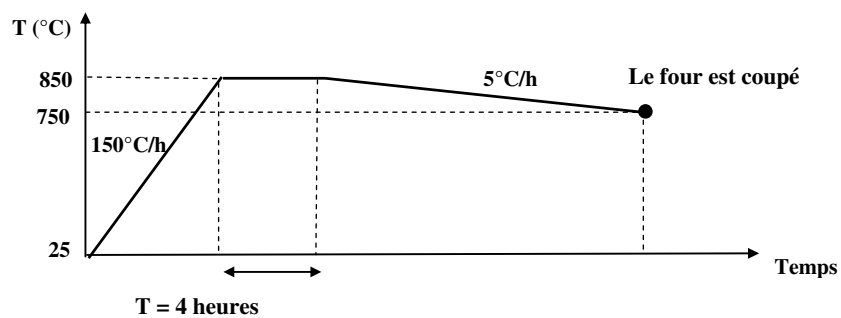


Figure 13 : Traitement thermique utilisé pour la croissance cristalline de  $\text{BiFeO}_3$ .

Comme on peut le voir sur la figure 14, les cristaux se forment à l'intérieur de cavités de la masse solidifiée. Ce sont des plaquettes brillantes de couleur noire et de taille millimétrique que l'on peut extraire mécaniquement. En effet, l'extraction par voie chimique n'a pas donné pas de résultats satisfaisants car une solution diluée d'acide nitrique détériore l'état de surface des cristaux ferroélectriques. Cette technique d'attaque chimique est notamment utilisée pour mettre en évidence les domaines ferroélectriques.

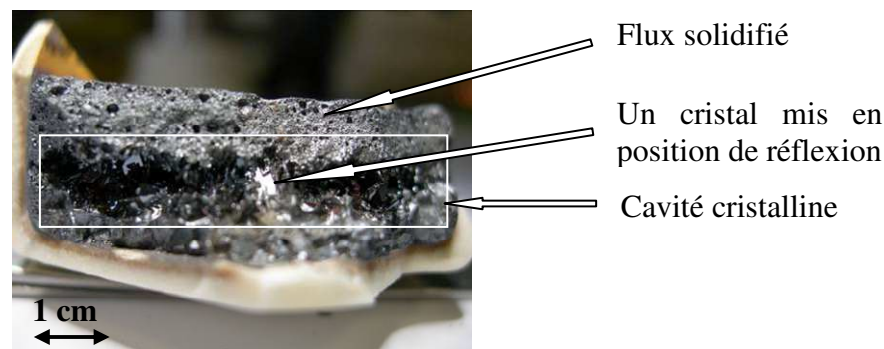


Figure 14 : Photographie numérique d'un creuset en alumine cassé après une expérience de croissance cristalline. Des cristaux de  $\text{BiFeO}_3$  sont visibles. Ils se trouvent dans des cavités et sont partiellement entourés de flux. Ils sont extraits mécaniquement.

### b - Morphologie des cristaux

Les cristaux obtenus à l'aide de cette technique de croissance en flux présentent deux types de morphologie. En effet, la forme des cristaux est très sensible aux conditions de synthèse (composition du mélange, traitement thermique, vitesse de diffusion...). Certains cristaux se sont développés sous forme de plaquettes millimétriques aux surfaces réfléchissantes (Figure 15), d'autres sous forme de dendrites (Figure 16). Les dendrites sont des cristaux qui se développent le long de directions particulières et il a été proposé que si certains cristaux de  $\text{BiFeO}_3$  présentent une forme dendritique, c'est à cause de la forte anisotropie du composé<sup>8</sup>.

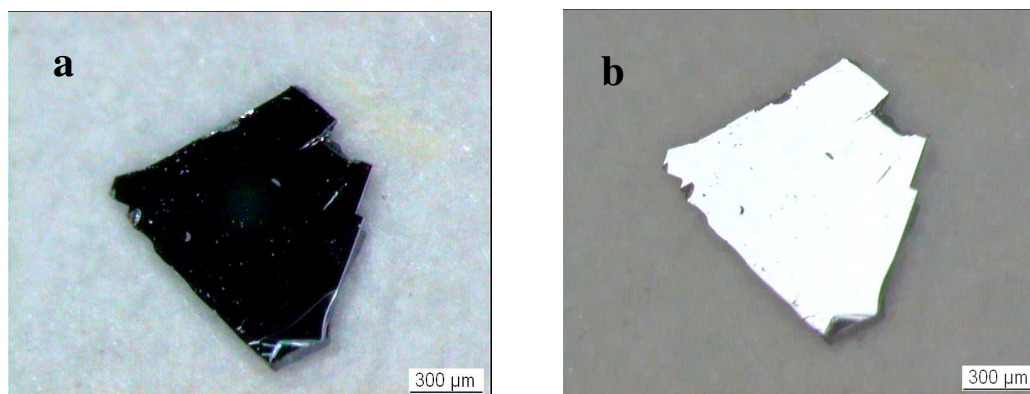


Figure 15 : (a) Plaquette monocristalline de  $\text{BiFeO}_3$  de dimension  $0.75 \times 0.75 \times 0.04 \text{ mm}^3$  observée à la loupe binoculaire. L'irrégularité des contours est due à l'extraction mécanique. (b) Le même cristal est mis en réflexion.

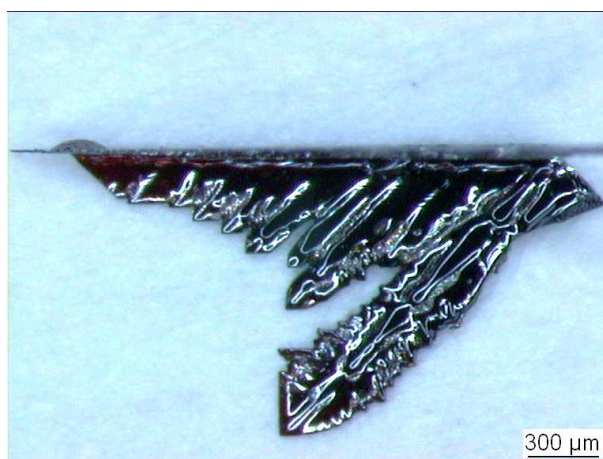


Figure 16 : Dendrites de  $\text{BiFeO}_3$  observées à la loupe binoculaire. Deux plans de dendrites sont collés perpendiculairement.

## 2 - Analyse chimique à la microsonde électronique

Les dosages cationiques ont été effectués à l'aide d'une microsonde électronique dite de Castaing (CAMEBAX 50) au Service de Recherche de Métallurgie Physique (SRMP) au CEA Saclay.

### a - Principe

Le microanalyseur par sonde électronique, désigné parfois sous le nom de microsonde de Castaing, est un instrument de caractérisation des matériaux. Son principe est fondé sur l'exploitation de signaux émis par un point particulier de l'échantillon, soumis au bombardement d'une sonde électronique. Son diamètre est de l'ordre de  $1\text{ }\mu\text{m}^2$ , l'épaisseur analysée étant de  $1\text{ }\mu\text{m}$ . Les interactions des électrons de la sonde avec les atomes entraînent des réactions locales et des émissions caractéristiques du matériau (en particulier l'émission X) qui permettent de déterminer la nature et la composition de la zone étudiée. La sonde électronique provoque lors de son impact, un certain nombre d'événements dans l'objet étudié, résultant des interactions électrons-solides. Ce sont les électrons secondaires et rétrodiffusés qui sont utilisés pour former des images du même type que celles obtenues avec un MEB.

Pour l'analyse quantitative, l'échantillon doit présenter une face plane conductrice et supporter le bombardement électronique dans le vide. La détection des photons X émis est assurée par un spectromètre à longueur d'onde. Grâce à des étalons adéquats, on peut faire une analyse quantitative avec une résolution de 0.1% en poids.

Les principales possibilités de microanalyse sont données ci-dessous:

- analyse qualitative en dispersion de longueur d'onde de tous les éléments constitutifs d'un échantillon en quelques dizaines de secondes.
- analyse qualitative et quantitative des éléments entre Be ( $Z=4$ ) et U ( $Z=92$ ). Cependant, le dosage des éléments légers tel que l'oxygène n'est pas précis.
- images de répartition de tous les éléments cités ci-dessus avec quantification sur des domaines jusqu'à quelques dizaines de  $\text{mm}^2$

La microsonde est un outil de choix pour la microanalyse élémentaire grâce à son pouvoir de résolution spatiale, à sa nature non destructive, à la diversité des échantillons étudiés et à sa fiabilité.

## b - Résultats

Des images obtenues au microscope électronique montrent l'excellent état de surface des cristaux (Figure 17). Les cristaux obtenus sont millimétriques. Ils sont extraits mécaniquement et de ce fait, présentent souvent des contours irréguliers.

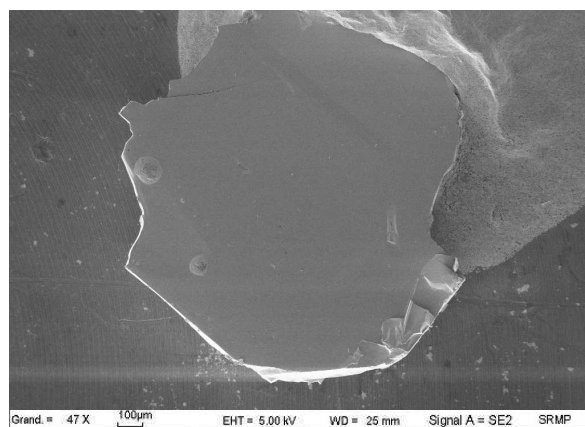


Figure 17 : Plaquette monocristalline de  $\text{BiFeO}_3$  de dimension  $1.4 \times 1.6 \times 0.04 \text{ mm}^3$  observée au microscope électronique à balayage (MEB). Deux taches de flux sont visibles.

Le dosage cationique à la microsonde électronique a permis de vérifier la composition des cristaux et leur éventuelle contamination par le creuset en alumine. Les analyses montrent que la composition moyenne d'un cristal est  $\text{Bi}_{1.00}\text{Fe}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_3$  avec une légère contamination par l'aluminium.

## 3 - Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

La caractérisation par diffraction des rayons X d'un cristal de  $\text{BiFeO}_3$  a été effectuée à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux (ICMMO) d'Orsay à l'aide d'un diffractomètre à 4 cercles APPEX II Kappa X8 (Bruker-axs) avec la raie  $K_\alpha$  du molybdène (de longueur d'onde  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ).

Nous avons sélectionné pour cette étude un cristal présentant des formes régulières et de dimensions  $0.3 \times 0.2 \times 0.02 \text{ mm}^3$ . Le cristal a été collé sur un capillaire en quartz. Les paramètres de maille ont été déterminés à température ambiante à partir des réflexions contenues dans l'intervalle  $2.64^\circ < \theta < 32.2^\circ$  à l'aide d'un détecteur bidimensionnel. Les valeurs ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation dans le cas d'un faisceau incident non polarisé et d'absorption dû à l'absorption importante de la raie  $K_\alpha$  du molybdène par les atomes de la structure. La structure a été résolue par des méthodes directes en utilisant le programme SHELXS-97<sup>21</sup> et affinée par des techniques de moindres carrés en utilisant un jeu d'intensités  $I$  ( $I \propto F^2$  où  $F$  est le facteur de structure) en utilisant le programme SHELXL-97<sup>22</sup> avec des paramètres d'agitation thermique anisotropes pour chaque atome. Tous les calculs ont été effectués grâce au logiciel Crystal Structure Crystallographic du pack WINGX<sup>23</sup>.

Le cristal analysé présente une structure pérovskite avec une distorsion de la maille rhomboédrique. Les paramètres structuraux sont répertoriés dans la Table 1.

Formula	BiFeO <sub>3</sub>
FW (g.mol <sup>-1</sup> )	312.825
Crystal system	Rhombohedral
Space group	R 3 c
a <sub>hex</sub> (Å)	5.571(5)
b <sub>hex</sub> (Å)	5.571(5)
c <sub>hex</sub> (Å)	13.858(5)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	120
V (Å <sup>3</sup> )	372.53(1)
Z	6
ρ (g.cm <sup>-3</sup> )	8.33
Crystal Size (mm <sup>3</sup> )	0.3 x 0.2 x 0.02
F(000)	798
λ (Kα Mo) (Å)	0.71073
T (K)	293(2)
μ (mm <sup>-1</sup> )	76.32
θ range [° min-max]	2.64 - 52.66
Number of data collected	12 952
Number of unique data	414
R(int)	0.0676
Number of variable	16
Number of observed	344
R <sup>[b]</sup> observed	0.0763
Rw <sup>[c]</sup> observed	0.2232

<sup>[a]</sup> Données avec  $F_o > 4\sigma(F_o)$  <sup>[b]</sup>  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$  <sup>[c]</sup>  $Rw = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$

*Table 1 : Paramètres structuraux déterminés par diffraction des rayons X à 300K sur un monocristal de BiFeO<sub>3</sub>.*

Les résultats obtenus sont tout à fait comparables à ceux obtenus par F. Kubel et H. Schmid par diffraction des RX sur monocristal (a<sub>hex</sub> = 5.579 Å, c<sub>hex</sub> = 13.869 Å)<sup>13</sup>.

A l'aide du diffractomètre à 4 cercles, nous avons pu orienter des cristaux par la méthode de Laue. Le plan des plaquettes monocristallines correspond au plan (010) dans la maille pseudo-cubique (Figure 18) équivalent au plan (110) dans la maille rhomboédrique double (Figure 19) ou au plan (012) dans la maille hexagonale (Figure 20).

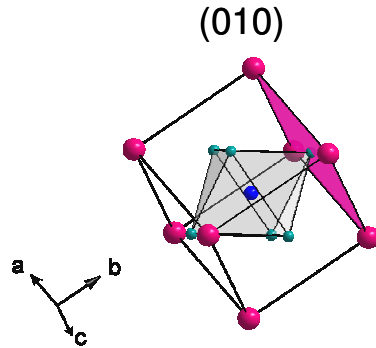


Figure 18 : Structure cristalline de  $\text{BiFeO}_3$  représentée dans la maille pseudo-cubique ( $a = 3.96\text{\AA}$  et  $\alpha = 89.47^\circ$ ). Le plan de la plaquette monocristalline (010) dans cette maille est représenté en rouge.

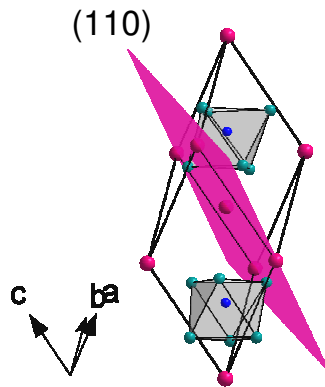


Figure 19 : Structure cristalline de  $\text{BiFeO}_3$  représentée dans la maille rhomboédrique double ( $a_{rh} = 5.63\text{\AA}$  et  $\alpha_{rh} = 59.35^\circ$ ). Le plan de la plaquette monocristalline (110) dans cette maille est représenté en rouge.

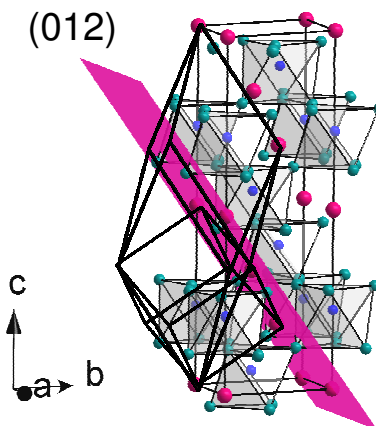


Figure 20 : Structure cristalline de  $\text{BiFeO}_3$  représentée dans la maille hexagonale ( $a_{hex} = 5.58\text{\AA}$  et  $c_{hex} = 13.87\text{\AA}$ ). Le plan de la plaquette monocristalline (012) dans cette maille est représenté en rouge.



#### 4 - Conclusion

La technique de croissance en flux que nous avons utilisé pour synthétiser les monocristaux de  $\text{BiFeO}_3$  nous a permis d'obtenir des monocristaux millimétriques plaquettaires idéaux pour effectuer des mesures électriques. Le plan d'une plaquette monocristalline, déterminé par diffraction des rayons X au diffractomètre à 4 cercles, correspond au plan (010) de la description pseudo-cubique.

### III - Synthèse et caractérisation de $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ sous forme de poudre

Le composé  $\text{BiFeO}_3$  est antiferromagnétique avec une organisation en spirale cycloïdale des moments magnétiques du  $\text{Fe}^{3+}$ . Dans ce composé, seul un effet magnétoélectrique de second ordre peut être observé à cause des contraintes de symétrie liées à la structure modulée.

C'est pourquoi nous avons choisi de substituer le bismuth par une terre rare. Le composé devient alors un antiferromagnétique colinéaire et l'observation d'un effet magnétoélectrique linéaire de premier ordre est alors possible<sup>24, 25, 26</sup>. Notre choix s'est porté sur le dysprosium (Dy) dont la susceptibilité magnétoélectrique est la plus élevée, c'est également la seule terre rare qui permet d'observer un effet magnétoélectrique linéaire jusqu'à 77K (Figure 21).

L'étude structurale en fonction de la substitution en dysprosium montre que pour  $0.55 < x < 0.7$ , le composé  $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$  présente une structure orthorhombique ( $\text{Pbn}2_1$ ) non-centrosymétrique. Seuls les cristaux de groupe ponctuel  $\text{mm}2$  présente un effet magnétoélectrique, de plus, l'effet a une composante linéaire et également quadratique, bien que cette dernière est beaucoup plus faible. Nous avons donc choisi d'étudier le composé le plus riche en Bi c'est-à-dire  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ .

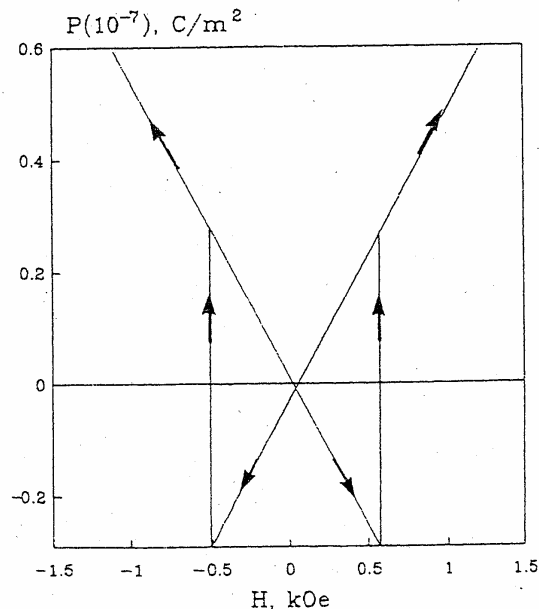


Figure 21 : Hystérésis magnétoélectrique d'un monocristal de  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ ,  $H \perp (001)$ <sup>24</sup>.

## 1 - Réaction en phase solide

La synthèse du composé  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  a été effectuée à l'aide d'une réaction par voie solide. La difficulté cependant est qu'il n'existe pas de diagramme de phase ternaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$  et très peu d'informations sur les cinétiques de réaction pour nous guider dans la préparation. Après plusieurs essais de synthèse en faisant varier la température, l'atmosphère et la nature du creuset, nous avons pu mettre en évidence que deux oxydes entrent en compétition avec  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ . Il s'agit de  $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  et de  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ .

Nous avons également montré qu'un traitement thermique à trop haute température ( $T > 900^\circ\text{C}$ ) entraîne une réaction importante de l'oxyde  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  avec le creuset en alumine alors qu'avec un traitement thermique à plus basse température ( $T < 800^\circ\text{C}$ ) la réaction est incomplète. Il a donc fallu trouver un compromis entre température et temps de réaction pour éviter la formation d'impuretés mais également la contamination du composé par l'aluminium du creuset.

### *Protocole expérimental*

Les échantillons ont été synthétisés sous air à partir d'oxydes  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $> 99.8\%$ , Coger),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $99.998\%$ , Alfa) et  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  ( $99.99\%$ , Reacton) finement broyés dans un mortier en agate en proportion 1:1:1,06. Les 6% d'excès de  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  permettent de compenser sa perte lors de la calcination. Le mélange a été ensuite introduit dans un creuset en alumine et porté à  $800^\circ\text{C}$  (Figure 22).

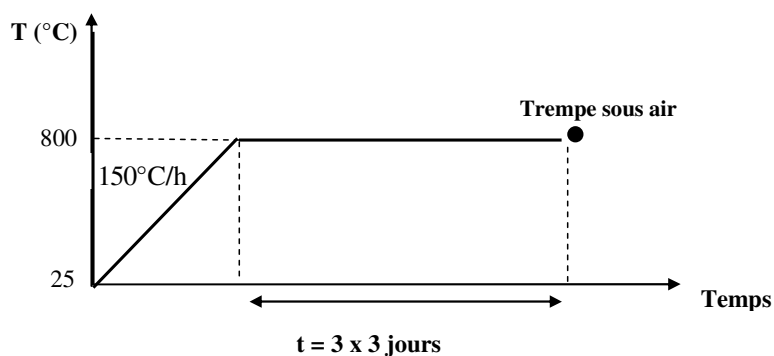


Figure 22 : Traitement thermique utilisé pour la synthèse de  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  sous forme de poudres.

Plusieurs recuits et broyages ont été nécessaires pour homogénéiser le mélange et obtenir une phase pure. Entre chaque recuit, le mélange a été trempé à l'air, broyé puis remis à four chaud. Grâce à cette technique, nous obtenons une fine poudre de couleur grenat.

## 2 - Caractérisation par diffraction des rayons X et structure cristalline

La caractérisation par diffraction des rayons X a été effectuée à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre pour poudres de type  $(\theta, \theta)$  D8 Advance (Bruker-axs) avec la raie  $K\alpha$  du cuivre (de longueur d'onde  $\lambda_{K\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$ ). L'échantillon est irradié par le faisceau de rayons X avec un temps d'acquisition de 20 secondes par pas de  $0.02^\circ$ . Les intensités ont été collectées entre  $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$  avec un détecteur ponctuel à diode ("sol-X" Bruker).

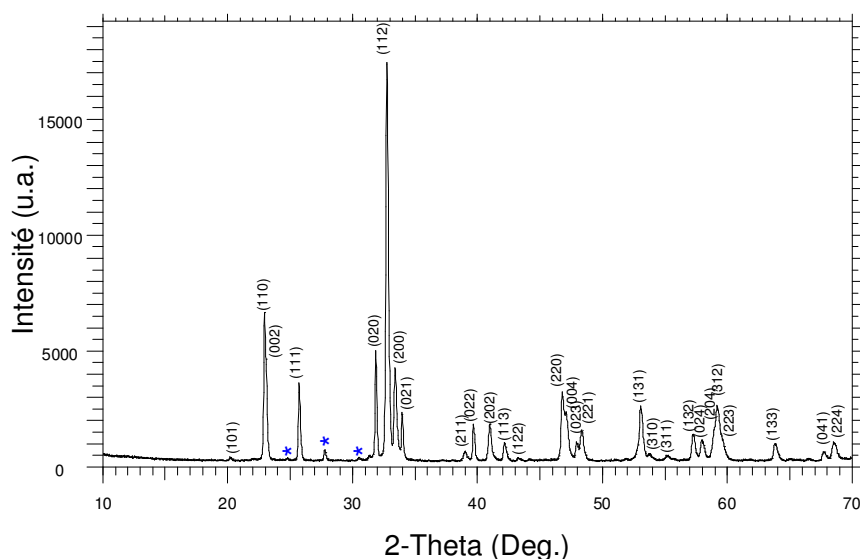


Figure 23 : Diagramme de poudres du composé  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  ( $\lambda_{\text{K}\alpha}(\text{Cu}) = 1.5418\text{\AA}$ ). Les astérisques correspondent au composé  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ .

Le spectre de poudres obtenu révèle la présence majoritaire de la phase  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  avec la présence d'une faible quantité de  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  (Figure 23). Toutes les raies ont pu être indexées en utilisant une maille orthorhombique Pbnm avec les paramètres de maille donnés dans la table 2.

Si la structure s'apparente à la structure orthorhombique Pbnm de DyFeO<sub>3</sub><sup>27</sup>, elle doit toutefois présenter un élément de symétrie supplémentaire capital (l'axe hélicoïdal 2<sub>1</sub>) pour passer d'une structure Pbnm centrosymétrique à une structure Pbn2<sub>1</sub> non-centrosymétrique autorisant la ferroélectricité<sup>24</sup>.

Les paramètres structuraux affinés avec le modèle FPM (Full Pattern Matching) du programme EVA (Bruker-AXS) sont résumés dans la Table 2 suivante :

radiation $K\alpha$ Cu $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$	a = 5.360 (5) $\text{\AA}$
$\rho_{\text{calc}} = 8.32 \text{ g/cm}^3$	b = 5.615 (5) $\text{\AA}$
Groupe d'espace : Pbn2 <sub>1</sub>	c = 7.703 (5) $\text{\AA}$
Z = 2	V = 231.83 (5) $\text{\AA}^3$

Table 2 : Paramètres structuraux à 300K du composé  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ .

Il s'agit d'une structure de type pérovskite avec une distorsion de maille orthorhombique (Figure 24) Dans ce type de structure, les octaèdres d'oxygène sont liés par les sommets.

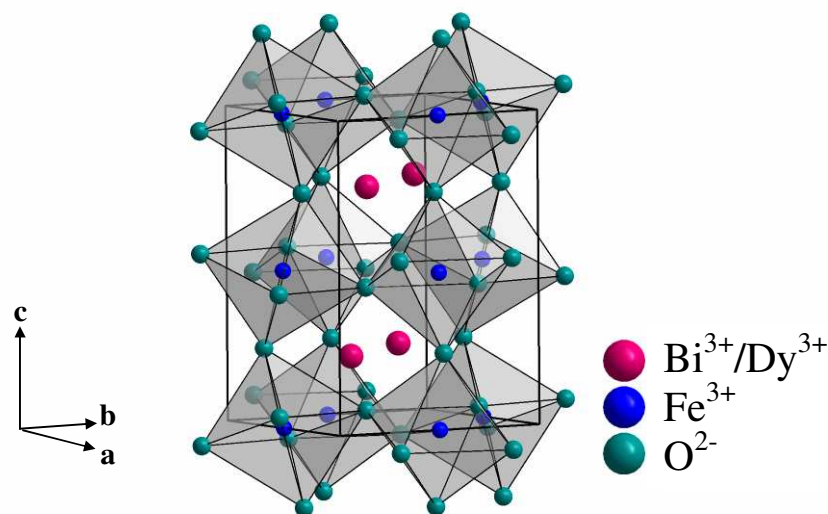


Figure 24 : Maille orthorhombique du composé  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ .

### 3 - Etude de la stœchiométrie

Afin de déterminer la composition en Dy et en Bi dans la structure, une analyse chimique quantitative a été effectuée à l'aide d'une microsonde électronique sur un échantillon polycristallin. Une fine pastille frittée à  $800^\circ\text{C}$  a été polie afin d'obtenir une surface plane. L'analyse a été effectuée sur une quinzaine de grains choisis de façon aléatoire sur la surface de la pastille. Pour estimer la composition moyenne des grains, la référence a été prise par rapport au Fe supposé stable et non volatil. Dans ces conditions, la composition moyenne des grains analysés est  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ . Rappelons que le dosage de l'oxygène dans ce type d'analyse n'est pas précis.

L'éventuelle non-stœchiométrie en oxygène de  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  a été étudiée par thermogravimétrie en atmosphère contrôlée entre 25 et  $800^\circ\text{C}$ . Le dispositif expérimental est le même que celui utilisé pour  $\text{BiFeO}_3$ . Aucune variation de masse et donc de composition en oxygène n'a été détectée dans la gamme de température étudiée, que ce soit sous oxygène pur ou sous argon.  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  est bien un composé stœchiométrique en oxygène.

### 4 - Conclusion

Le composé  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  synthétisé sous forme polycristalline par voie solide nous a permis d'effectuer des mesures magnétiques macroscopiques au magnétomètre SQUID et également des mesures magnétiques locales par spectroscopie Mössbauer.

#### IV - Synthèse et caractérisation de monocristaux de $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$

L'absence de diagramme de phase ne nous permet pas de prévoir quelles vont être les conditions idéales de température et de composition pour faire croître des cristaux de  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ . Des essais de fusion de pastilles frittées du composé nous ont permis d'estimer une température de fusion supérieure à  $1200^\circ\text{C}$ . Dans ces conditions, nous avons choisi d'utiliser une technique de croissance en flux pour élaborer des monocristaux de  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ .

##### 1 - Technique de croissance en flux

La croissance cristalline se fait à partir d'un mélange d'oxydes  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  où  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  est le constituant mis en excès. Nous avons utilisé les conditions de synthèse des cristaux de  $\text{BiFeO}_3$  et les avons adaptées à l'ajout du réactif  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ .

Nous avons pu constater après plusieurs essais que l'ajout de  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  augmente le point de fusion du composé, la température de fusion de  $\text{DyFeO}_3$  étant supérieure à celle de  $\text{BiFeO}_3$ . Il ne nous a plus été possible d'utiliser des creusets en alumine car la réactivité de l'oxyde  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  est trop importante avec le creuset à hautes températures. Les creusets en platine étant déconseillé pour des composés à base de fer compte-tenu de l'affinité chimique fer/platine, nous avons choisi d'utiliser des creusets en or.

##### *Protocole expérimental*

Après plusieurs essais en faisant varier la composition du mélange  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Dy}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ , la meilleure synthèse a été obtenue à partir d'un mélange de composition nominale 71:10:19 d'oxydes  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $> 99.8\%$ , Cogér),  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (99.99%, Reacton) et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.998%, Alfa). Après un broyage des poudres puis compression du mélange, destinée à faciliter la réaction des produits, la pastille obtenue a été placée dans un creuset posé sur un plateau, le tout ayant été mis en forme à partir de feuilles d'or de 0.1 mm d'épaisseur et 2 cm de côté. La synthèse a été effectuée dans un four tubulaire.

Le traitement thermique retenu comporte un palier de quelques heures à  $920^\circ\text{C}$  suivi d'un refroidissement lent jusqu'à  $750^\circ\text{C}$  (Figure 25).

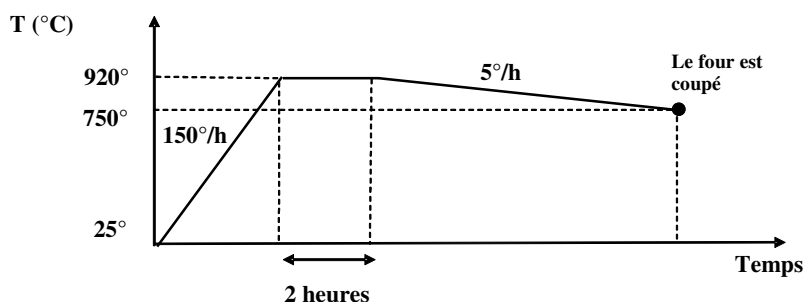


Figure 25 : Traitement thermique utilisé pour la croissance cristalline de  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ .

Lors de la synthèse, le liquide qui s'est écoulé par les plis du creuset, s'est répandu sur les parois du creuset et du plateau. Par cette technique, nous observons une large nucléation des cristaux sur le fond extérieur du creuset et sur le plateau mais les plus gros cristaux se forment dans des gouttelettes de flux sur la paroi externe du creuset en or.

L'observation à la loupe binoculaire et au microscope électronique révèle deux types de cristaux : certains sont de forme parallélépipédique avec une longueur d'environ  $750\text{ }\mu\text{m}$  et une épaisseur de  $40\text{ }\mu\text{m}$  (Figure 26) et d'autres sont de forme dodécaédrique (plus exactement rhombododécaédrique) avec des arêtes de l'ordre de  $200\text{ }\mu\text{m}$  (Figure 27).



Figure 26 : Monocristal de  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  de forme parallélépipédique de dimensions  $0.75 \times 0.15 \times 0.04\text{ mm}^3$  observé à la loupe binoculaire. Le cristal est collé à la laque d'argent sur le support d'analyse. La photo montre l'excellent état de surface du cristal.

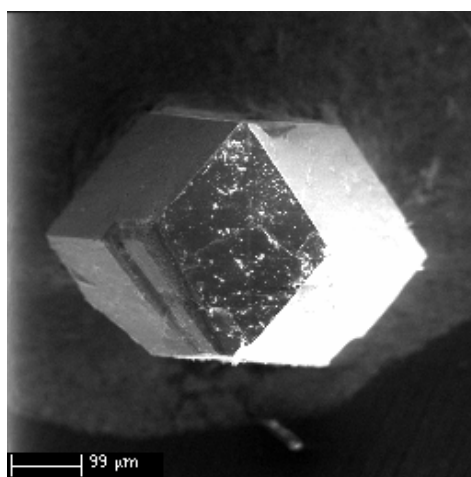


Figure 27 : Monocristal de  $\text{Dy}_{2/3}\text{Bi}_{1/3}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  de forme rhombododécaédrique ayant des arêtes de l'ordre de  $200\text{ }\mu\text{m}$  observés au MEB.

## 2 - Analyse chimique à la microsonde électronique

La technique d'analyse chimique à la microsonde électronique décrite précédemment nous permet d'observer la topographie des cristaux synthétisés et également de caractériser ces deux types de cristaux en déterminant leur composition :

- Les cristaux parallélépipédiques ont pour composition :  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ .
- Les cristaux rhombododécaédriques de composition  $\text{Dy}_{2/3}\text{Bi}_{1/3}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  correspondent à une phase de structure grenat  $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  où R est l'ion terre rare. Le rhombododécaèdre {110} est bien connu dans les grenats. Il dérive du cube par usure des arêtes, ce qui lui donne douze faces losangiques identiques. Par ailleurs, les mesures magnétiques par magnétométrie SQUID ont révélé le caractère ferrimagnétique de cette phase et typique des composés de structure grenat (Figure 28).

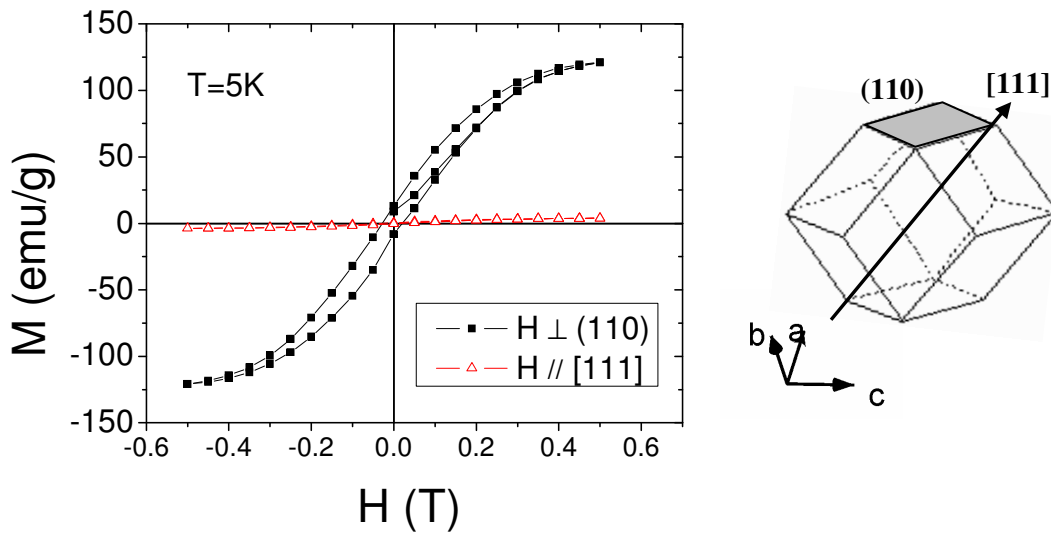


Figure 28 : Courbe d'aimantation à 5K des cristaux de composition  $\text{Dy}_{2/3}\text{Bi}_{1/3}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  de structure grenat pour deux orientations du champ magnétique. Il semble que l'axe d'aimantation facile soit perpendiculaire au plan d'une face du dodécaèdre.

## 3 - Conclusion

La procédure de synthèse utilisée offre toutefois un rendement assez faible (quelques cristaux par synthèse). La morphologie des cristaux de  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  (cristaux fins et parallélépipédiques) rend leur manipulation très délicate si bien qu'il est très difficile de les extraire du flux sans les abîmer. C'est pourquoi, à ce jour, nous n'avons pas pu effectuer d'analyse par diffraction des RX au diffractomètre à 4 cercles. De nouveaux essais de synthèse sont en cours en vue d'augmenter le rendement et la taille des cristaux.

Cependant, ces cristaux nous ont permis une mise en évidence importante, à savoir l'observation de domaines ferroélectriques à température ambiante au microscope à piézoréponse (PFM).

## Bibliographie

- <sup>1</sup> D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J.F. Marucco, S. Fusil, *Physical Review B*, **76**, 024116 (2007)
- <sup>2</sup> A. Maître, M. François, J.C. Gachon, *Journal of Equilibria and Diffusion*, **25**, N°1, 59 (2004)
- <sup>3</sup> J.L. Mukherjee, F.F.Y. Wang, *Journal of The American Ceramic Society*, **54**, N°1, 31 (1971)
- <sup>4</sup> H. Koizumi, N. Niizeki, T. Ikeda, *Japanese Journal of Applied Physics*, **3**, 495 (1964)
- <sup>5</sup> S.F. Radaev, L.A. Muradyan, Yu. Kargin, *Kristallografiya*, **35**, 1126 (1990)
- <sup>6</sup> S.F. Radaev, L.A. Muradyan, V.I. Simonov, *Acta Crystallography B*, **47**, 1 (1991)
- <sup>7</sup> E.I. Speranskaya, V.M. Skorikov, E. Ya. Rode, *Bull. Academy of Science, USSR, Division of Chemical Science*, **5**, 873 (1965)
- <sup>8</sup> C. Tabares-Munoz, PhD thesis, N°2191, Université de Genève (1986)
- <sup>9</sup> R. Palai, R.S. Katiyar, J.F. Scott, *cond-mat/0705.2883* (2007)
- <sup>10</sup> G.D. Achenbach, W.J. James, R. Gerson, *Journal of The American Ceramic Society - Discussions and Notes*, 437 (1967)
- <sup>11</sup> Y. P. Wang, G.L. Yuan, X.Y. Chen, J.-M. Liu, Z.G. Liu, *Journal of Physics D : Applied Physics*, **39**, 2019 (2006)
- <sup>12</sup> A. K. Pradhan, K. zhang, D. Hunter, J.B. Dadson, G.B. Loutts, P. Bhattacharya, R. Katiyar, J. Zhang, D. J. Sellmer, U. N. Roy, Y. Cui, A. Burger, *Journal of Applied Physics*, **97**, 093903 (2005)
- <sup>13</sup> F. Kubel, H. Schmid, *Acta Crystallographica B*, **46**, 698 (1990)
- <sup>14</sup> J-F. Marucco, P.Gerdanian and M.Dodé, *Journal de Chimie Physique*, **66**, 674 (1974)
- <sup>15</sup> L.A. Reznitskii, *Neorganicheskie Materialy*, **9**, N°2, 273 (1973)
- <sup>16</sup> J.M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, W.J. James, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **32**, 1315 (1971)
- <sup>17</sup> A.I. Zaslavsky, A.G. Tutov, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **135**, 815 (1960)
- <sup>18</sup> N. Niizeki, M.Wachi, *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik und Kristallchemie*, **127**, 173 (1968)
- <sup>19</sup> J.D Bucci, B.K Robertson, W.J. James, *Journal of Applied Crystallography*, **5**, 187 (1972)
- <sup>20</sup> R.T. Smith, G.D. Achenbach, R. Gerson, W.J. James, *J. Appl. Phys.* **39** N°1, 70 (1968)
- <sup>21</sup> G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1990
- <sup>22</sup> G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the refinement of crystal structures from diffraction data, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997
- <sup>23</sup> L.J. Farrugia, *Journal of Applied Crystallography*, **32**, 837 (1999)
- <sup>24</sup> Z.V. Gabbasova, M.D. Kuz'min, A.K. Zvezdin, I.S. Dubenko, V.A. Murashov, D.N. Rakov, *Physics Letters A*, **158**, 491 (1991)
- <sup>25</sup> V.A. Murashov, D.N. Rakov, V.M. Ionov, I.S. Dubenko, Y.V. Titov, *Ferroelectrics*, **162**, 11 (1994)
- <sup>26</sup> V.A. Murashov, D.N. Rakov, I.S. Dubenko, A.K. Zvezdin, V.M. Ionov, *Soviet Physics Crystallography*, **35** N°2, 538 (1990)
- <sup>27</sup> M. Marezio, J.P. Remeika, P.D. Dernier, *Acta Crystallographica, Sec. B*, **26**, 2008 (1970)





## Chapitre 3

### Propriétés ferroélectriques de monocristaux de $\text{BiFeO}_3$ et $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$

La première mise en évidence expérimentale de la ferroélectricité dans le composé  $\text{BiFeO}_3$  a été faite à 77K grâce à la mesure de cycles de polarisation électrique sur des monocristaux<sup>1</sup>. La polarisation spontanée mesurée était de  $3,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  le long de la direction  $[100]_{\text{cub}}$  correspondant à  $6,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  le long de la direction  $[111]_{\text{cub}}$ . Selon les auteurs, la difficulté pour obtenir des cycles de polarisation saturés vient de la conductivité trop élevée de leurs cristaux au-dessus de 190K. Jusqu'à présent, aucun cycle de polarisation électrique n'a pu être mesuré à température ambiante sur monocristaux. Ce sont des mesures de constante diélectrique dans des solutions-solides  $\text{BiFeO}_3\text{-Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  qui ont permis d'estimer par extrapolation la Température de Curie qui s'élève à 1100K<sup>2</sup>.

Récemment, des cycles de polarisation à température ambiante ont pu être mesurés sur des échantillons polycristallins frittés<sup>3, 4, 5, 6</sup>. Cependant, les courbes publiées ne permettent pas d'estimer la contribution des courants de fuite permettant de déterminer quantitativement la polarisation intrinsèque de  $\text{BiFeO}_3$ .

Dans un premier paragraphe, j'expliquerai l'origine de la ferroélectricité du composé  $\text{BiFeO}_3$  à partir des distorsions structurales puis je présenterai les résultats obtenus en spectroscopie Raman vibrationnelle sous champ électrique sur les monocristaux de  $\text{BiFeO}_3$ . Dans le troisième paragraphe, je décrirai les mesures locales au Microscope à Force atomique à réponse Piézoélectrique (PFM) faites sur les monocristaux de  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ . Enfin je terminerai en présentant les premiers cycles de polarisation électrique à température ambiante de monocristaux de  $\text{BiFeO}_3$ . Ces résultats ont fait l'objet de trois publications<sup>7, 8, 9</sup>.

#### I - Origine de la ferroélectricité dans le composé $\text{BiFeO}_3$

L'origine de la ferroélectricité de  $\text{BiFeO}_3$  vient essentiellement de la présence de l'ion très polarisable  $\text{Bi}^{3+}$  qui induit de fortes distorsions de la structure pérovskite. C'est pourquoi la maille cubique pérovskite dite "idéale" est distordue en une maille rhomboédrique (pouvant être également décrite par une maille hexagonale triple). Je montre dans ce paragraphe les origines de la polarisation électrique spontanée et nos observations au microscope optique en lumière polarisée.

##### 1 - Distorsions structurales<sup>10</sup>

En fonction de la taille des différents ions présents dans la structure, la maille cubique "idéale" peut subir une série de distorsions et le réarrangement des atomes dans la maille conduit alors à une nouvelle maille de symétrie réduite. Ce changement de symétrie peut être prévu à l'aide de la formule de Goldschmidt :

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O)$$

où r sont les rayons ioniques.

Dans le cas de  $\text{BiFeO}_3$ , les rayons ioniques  $r(\text{Bi}^{3+}) = 96 \text{ pm}$ ,  $r(\text{Fe}^{3+}) = 64 \text{ pm}$  et  $r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$  conduisent à un facteur de tolérance de 0,816 correspondant à une maille hexagonale.

Le passage de la maille cubique à la maille hexagonale (ou rhomboédrique) s'explique par le déplacement de l'atome de Bi le long de l'axe d'ordre 3 de  $0.09 \text{ \AA}$  (Figure 1). Ceci correspond à un allongement de la diagonale  $[111]$  par rapport aux trois autres diagonales du cube. La déformation est de l'ordre de 0.65%, ce qui correspond à une faible distorsion, l'angle  $\alpha'$  du rhomboèdre vaut  $89.47^\circ$  au lieu de  $90^\circ$  dans le cube. C'est pourquoi, on parlera de maille "pseudo-cubique".

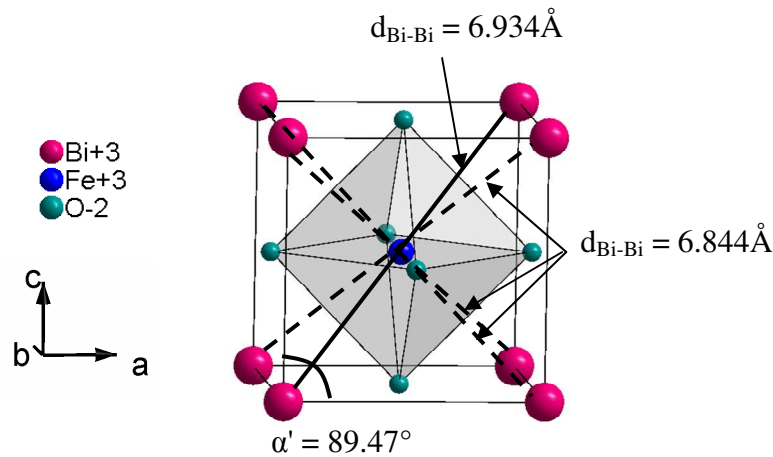


Figure 1 : Distorsion de la maille cubique idéale vers la maille pseudo-cubique centrosymétrique de la phase  $\beta\text{-BiFeO}_3$ .

La maille pseudo-cubique ainsi définie est centrosymétrique, il s'agit de la phase  $\beta$  du composé  $\text{BiFeO}_3$ . Pour expliquer le passage de la phase  $\beta$  centrosymétrique à la  $\alpha$  non-centrosymétrique, il faut considérer les distorsions suivantes :

- les ions Bi le long de l'axe  $[111]$  se déplacent d'environ  $54 \text{ pm}$
- les ions Fe le long de l'axe  $[111]$  se déplacent d'environ  $13 \text{ pm}$
- deux octaèdres d'oxygènes consécutifs le long de l'axe  $[111]$  pivotent autour de celui-ci : l'un, d'un angle  $+13.8^\circ$  et l'autre, d'un angle  $-13.8^\circ$
- les octaèdres d'oxygène se déforment entraînant des distances O-O non équivalentes :  $271 \text{ pm} < d(\text{O-O}) < 302 \text{ pm}$  contre  $d(\text{O-O}) = 285 \text{ pm}$

Compte-tenu de la rotation en sens opposé de deux octaèdres d'oxygène consécutifs, il est nécessaire pour décrire la maille élémentaire de  $\text{BiFeO}_3$ , de considérer deux mailles pseudo-cubiques connectées par leur sommet (Figure 2).

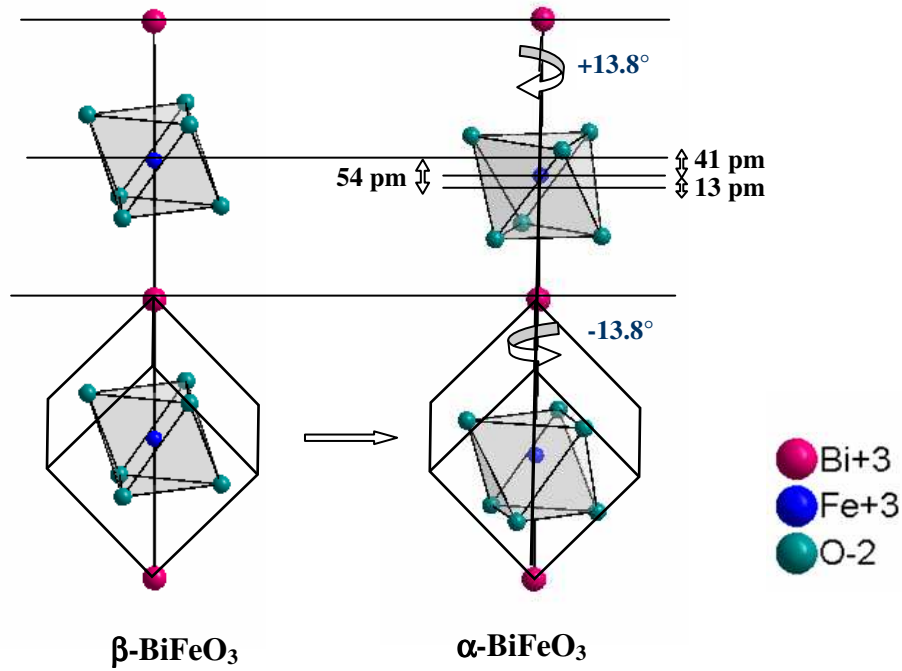


Figure 2 : Distorsions de la maille pseudo-cubique centrosymétrique de la phase  $\beta\text{-BiFeO}_3$  vers la maille pseudo-cubique non-centrosymétrique de la phase  $\alpha\text{-BiFeO}_3$ .

La description dans la maille hexagonale est illustrée sur la figure 3, l'axe  $c_{\text{hex}}$  est le long de la grande diagonale du pseudo-cube.

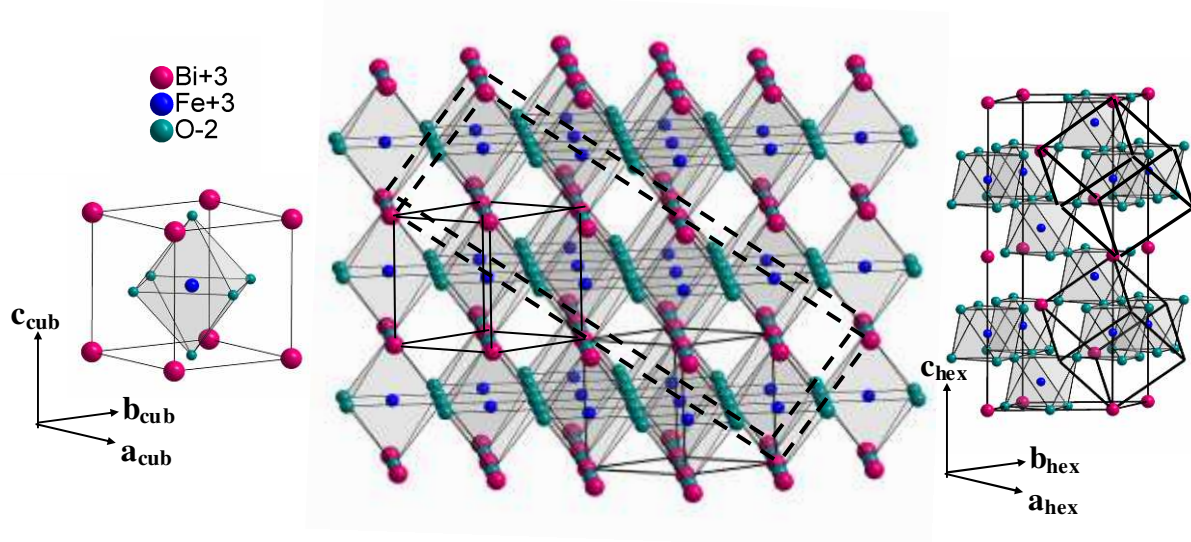


Figure 3 : Passage de la maille pseudo-cubique double à la maille hexagonale. L'axe  $c_{\text{hex}}$  est le long de la grande diagonale du pseudo-cube.

La maille rhomboédrique inverse déduite de la maille hexagonale se dessine également à partir de deux mailles pseudo-cubiques connectées par leur sommet (Figure 4). La relation entre l'angle  $\alpha$  de cette maille rhomboédrique double et l'angle  $\alpha'$  de la maille pseudo-cubique simple est la suivante<sup>11</sup>:

$$(\alpha - 90^\circ) = \sqrt{3} (\alpha' - 60^\circ)/2$$

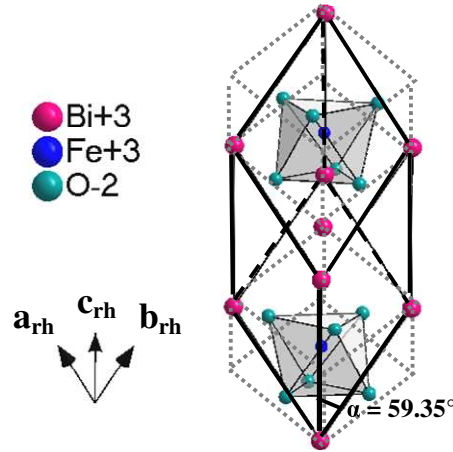


Figure 4 : Passage de la maille pseudo-cubique double à la maille rhomboédrique double.

Il est donc possible d'utiliser trois types de maille pour décrire  $\text{BiFeO}_3$  :

- une maille dite "pseudo-cubique" ( $Z=1$ )
- une maille rhomboédrique (le double de la maille pseudo-cubique,  $Z=2$ )
- une maille hexagonale (le triple de la maille rhomboédrique,  $Z=6$ )

#### *Estimation et orientation de la polarisation spontanée*

Contrairement à la maille cubique "idéale" dans laquelle il existe une seule longueur de liaisons entre deux types d'atomes, la distorsion de symétrie entraîne des longueurs de liaison non équivalentes. Toutes les longueurs sont répertoriées dans la table 1, de même que les angles impliquant des liaisons Fe-O:

Distances entre atomes (pm)		Angles (°)	
O-O	271, 283, 287, 302	O-Fe-O	165
Fe-O	196, 211	Fe-O-Fe	154
Bi-O	227, 251, 323, 345	Fe-O-Fe-O	122
Bi-Fe	306, 331, 358, 388	O-Fe-O-Fe	128

Table 1 : Distances interatomiques et angles impliquant des liaisons Fe-O du composé  $\text{BiFeO}_3$ .

Comme on peut le voir sur la figure 2, le barycentre des charges négatives est déplacé de 54 pm par rapport à sa position initiale dans la maille idéale et le barycentre des charges positives de 20.5 pm. La distance  $\delta$  entre le barycentre des charges positives et le barycentre des charges négatives est donc de 33.5 pm.

Connaissant cette distance  $\delta$ , il est possible de donner un ordre de grandeur de la polarisation spontanée  $P_s$  dans un modèle purement ionique :

$$\mathbf{P}_s = N \sum_j \mathbf{p}_{pj} \quad \text{où} \quad \mathbf{p}_p = q \delta \mathbf{n}$$

où  $N$  est le nombre de maille par unité de volume,  $\mathbf{p}_p$  est le moment dipolaire permanent associé à une paire d'ions,  $q$  est la charge élémentaire de l'électron, et  $\mathbf{n}$  le vecteur unitaire dirigé du centre des charges négatives vers le centre des charges positives.

$$P_s = (6/V)(6e\delta) \sim 52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$$

Le moment dipolaire de la structure peut également être estimé à partir de calculs théoriques de densité électronique. Il s'agit plus précisément de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) avec des méthodes d'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA) et LSDA+U. L'idée principale de cette théorie est que seule la densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement l'énergie du système. C'est une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique en sciences de la matière condensée. La polarisation électrique spontanée ainsi calculée est de l'ordre de 90 à 100  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  <sup>12</sup>.

L'axe polaire ou axe d'anisotropie suivant lequel est dirigée la polarisation est l'axe d'ordre 3 qui correspond à la direction  $[001]$  de la maille hexagonale (Figure 5-a) et à la direction  $[111]$  de la maille rhomboédrique (Figure 5-b) et de la maille pseudo-cubique (Figure 5-c).

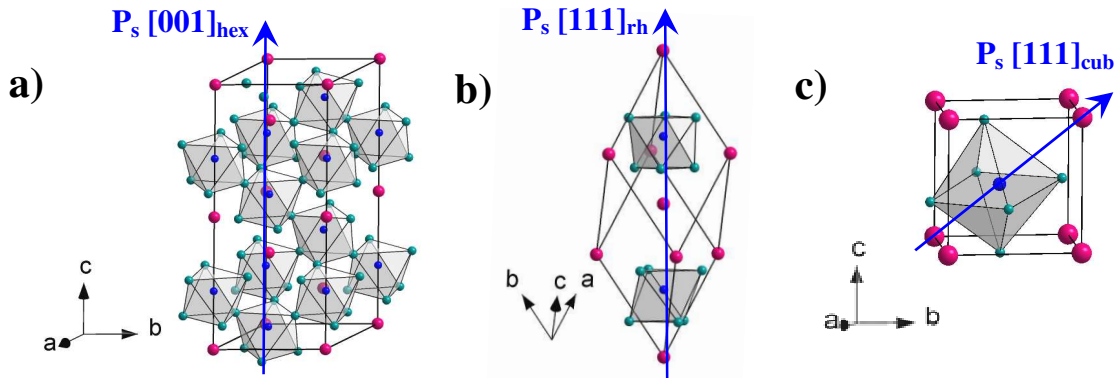


Figure 5 : Direction de la polarisation électrique spontanée suivant l'axe d'ordre 3.

(a) Dans la maille hexagonale, la polarisation est suivant  $[001]$

(b) Dans la maille rhomboédrique, la polarisation est suivant  $[111]$

(c) Dans la maille pseudo-cubique, la polarisation est suivant  $[111]$

La transition structurale de la maille cubique vers la maille rhomboédrique s'accompagne d'une distorsion de réseau, les ions  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$  sont déplacés. Cette distorsion de réseau dans le cas d'une maille rhomboédrique peut s'accompagner d'un maillage, c'est-à-dire de la formation de domaines ferroélastiques séparés par des plans  $\{001\}$  (Figure 6-a) et  $\{110\}$  (Figure 6-b)<sup>11</sup>. Les plans de macles sont des plans miroirs au travers desquels une partie du cristal est l'image de l'autre.

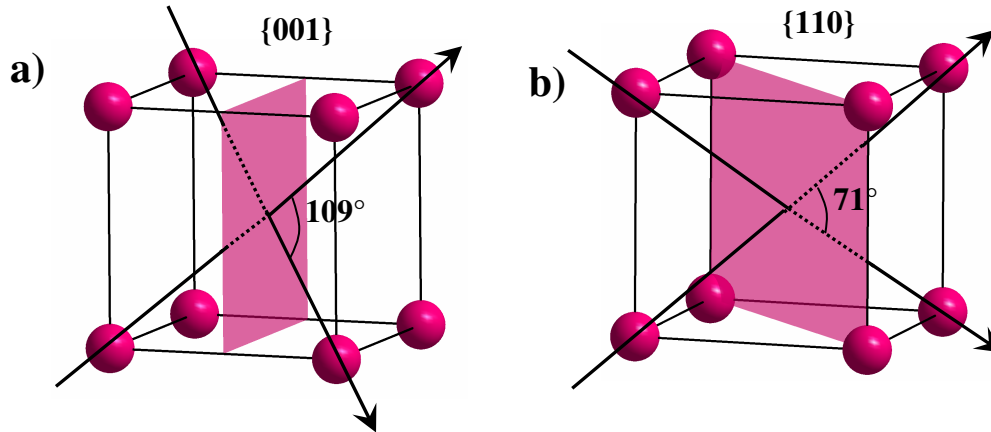


Figure 6 : Il existe deux types de plans de macles séparant des domaines ferroélastiques dans la maille pseudo-cubique telle que  $\text{BiFeO}_3$  :

(a) Plan de type  $\{001\}$ . La polarisation entre les 2 domaines adjacents fait un angle de  $71^\circ$ .

(b) Plan de type  $\{110\}$ . La polarisation entre les 2 domaines adjacents fait un angle de  $109^\circ$ .

Les monocristaux de  $\text{BiFeO}_3$  étudiés ont été synthétisés à une température inférieure à la température de Curie  $T_{\text{CE}} = 820^\circ\text{C}$ , déterminée par nos analyses thermiques et les mesures de diffraction des rayons X à hautes températures. On observe qu'à l'issue de la synthèse, les cristaux sont monodomaines polaires. Nous avons effectivement vérifié par diffraction des rayons X et également par diffraction de neutrons que les cristaux de  $\text{BiFeO}_3$  à l'issue de la synthèse ne sont pas maclés.

Suite à une étude menée par diffraction des rayons X, il a été montré que le retournement de la polarisation implique le déplacement coopératif des ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$ , les ions  $\text{Bi}^{3+}$  étant pris comme référence de la maille<sup>10</sup>. L'étude montre également que lors du retournement de la polarisation, les déplacements des ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$  sont plus faibles pour des retournements à  $71^\circ$  et  $109^\circ$  que pour un retournement à  $180^\circ$  (Figure 7). Ce dernier est donc énergétiquement moins favorable.

Il existe donc un axe de polarisation "facile"  $[111]_{\text{cub}}$  correspondant à l'axe d'anisotropie de la maille rhomboédrique, mais également trois autres axes suivant lesquels la polarisation peut basculer sous l'application d'un champ électrique. Ces trois axes qui deviennent "faciles" lors de l'application du champ correspondent aux trois diagonales d'un cube.



Le retournement de la polarisation s'accompagne d'une réorientation de l'axe de distorsion du rhomboèdre et d'un léger déplacement des ions  $\text{Bi}^{3+}$  de 5 à 6 pm. Cette faible distorsion de la maille est à l'origine de la formation de domaines ferroélastiques (ou macles) dans le cristal lorsqu'un champ électrique est appliqué.

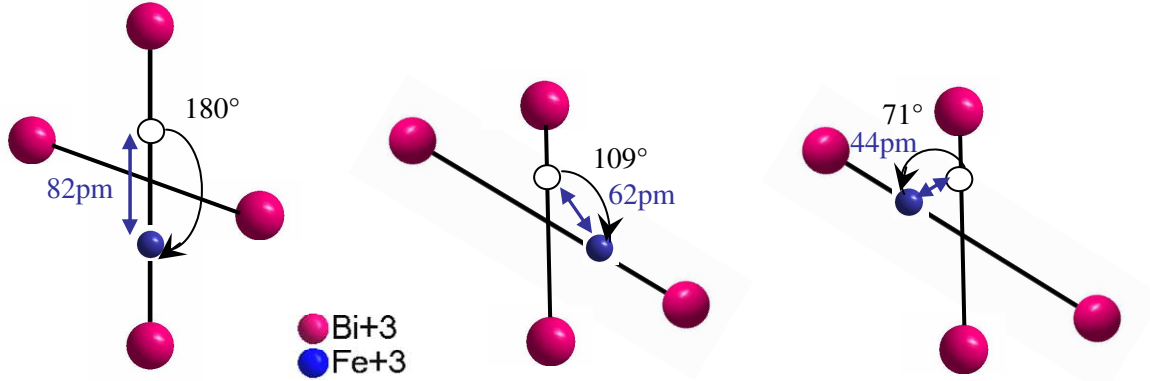


Figure 7 : Schéma montrant le déplacement des ions fer pour des retournements de la polarisation de 180°, 109° et 71°. La modification de l'axe du rhomboèdre lors des retournements à 71 et 109° est volontairement exagérée. Le retournement à 180° est énergétiquement moins favorable que les retournements à 71 et 109°.

Il existe au total huit types de domaines ferroélastiques correspondant aux huit orientations de la polarisation. Les huit orientations possibles de la polarisation  $\pm [111]$  (I),  $\pm [1-11]$  (II),  $\pm [-111]$  (III) et  $\pm [-1-11]$  (IV) sont représentées sur la figure 8. Ceci correspond au n°753  $m3m1'F3m1'$  de la classification des espèces ferromagnétiques, ferroélectriques et ferroélastiques possibles établie par K Aizu<sup>13</sup>.

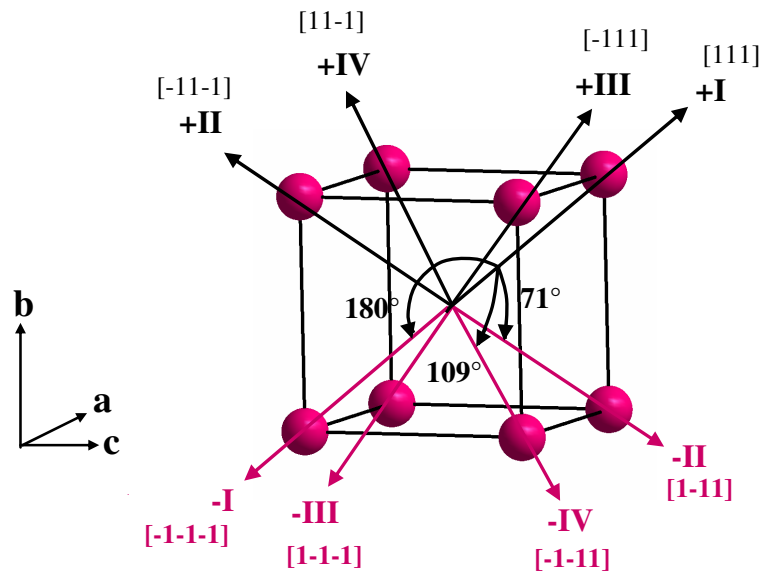


Figure 8 : Schéma des huit orientations possibles de la polarisation électrique dans la maille pseudo-cubique de  $\text{BiFeO}_3$ .



En projetant les huit orientations de la polarisation sur une face du cristal, il est possible de prévoir les angles entre les parois séparant les différents domaines ferroélastiques (en pointillés sur la figure 9). Le plan de la plaquette monocristalline de  $\text{BiFeO}_3$  correspond au plan  $(010)_{\text{cub}}$ , la projection de la polarisation sur ce plan montre que les angles entre les parois de domaines ferroélastiques ne peuvent prendre que les valeurs  $45^\circ$ ,  $90^\circ$  et  $180^\circ$ .

Si l'on applique un champ électrique perpendiculairement au plan  $(010)_{\text{cub}}$  (plan de la plaquette monocristalline), le retournement de la polarisation dans un domaine entraînera donc la formation d'un ou plusieurs domaines ferroélastiques issu d'un retournement à  $71^\circ$  ou  $109^\circ$  plutôt qu'à la formation d'un seul domaine ferroélectrique issu d'un retournement de la polarisation à  $180^\circ$ . La saturation de la polarisation sera donc souvent uniquement partielle.

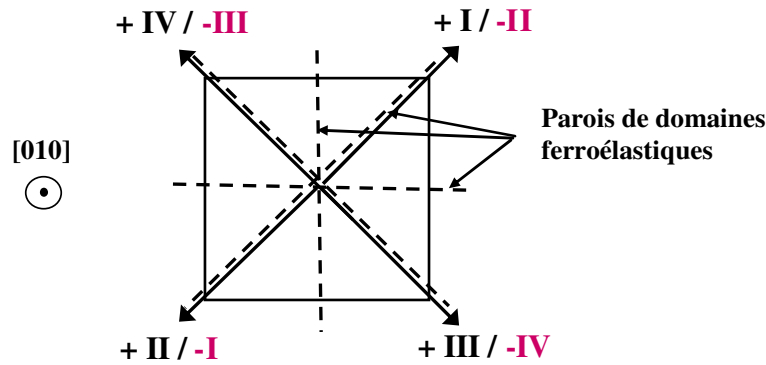


Figure 9 : Schéma montrant la projection de la polarisation électrique sur le plan  $(010)_{\text{cub}}$  et les angles entre les parois des différents domaines ferroélastiques. Les angles entre parois dans cette projection ne peuvent prendre que les valeurs :  $45^\circ$ ,  $90^\circ$  et  $180^\circ$ .

Cette analyse nous a permis de comprendre l'origine de la ferroélectricité dans le composé  $\text{BiFeO}_3$ . Les distorsions structurales dans la direction  $[111]$  du système pseudo-cubique dans lequel le composé  $\text{BiFeO}_3$  peut être décrit, conduisent à l'apparition d'une polarisation spontanée  $P_s$  dans la direction  $[111]$ . Il existe donc huit orientations équivalentes de la polarisation correspondant aux huit sommets du pseudo-cube. Le retournement sous champ électrique de  $P_s$  peut donc conduire à huit types de domaines ferroélastiques.

## 2 - Observation des domaines ferroélastiques au microscope optique en lumière polarisée

L'observation de ces parois de domaines ferroélastiques peut être effectuée à l'aide d'un microscope en lumière polarisée en réflexion ou bien en transmission. Le contraste entre les domaines s'explique par la biréfringence du cristal en mode transmission et par la biréfléctance en mode réflexion. On peut également observer un contraste sans lumière polarisée grâce à la réflexion spéculaire de la plaquette présentant une surface parfaitement lisse.

Nous avons observé les cristaux de  $\text{BiFeO}_3$  en microscopie optique en lumière polarisée en réflexion. Toutes les observations ont été effectuées en configuration polariseur/analyseur croisés à  $90^\circ$ . Notons que seuls les domaines ferroélastiques offrent un contraste au microscope en lumière polarisée, les domaines ferroélectriques (entre lesquels la polarisation est à  $180^\circ$ ) sont optiquement indiscernables.

### a - Le principe du microscope polarisant<sup>14</sup>

La biréfringence (ou biréflexance) est la propriété de certains matériaux transparents à la lumière de diviser en deux le rayon lumineux qui les pénètrent (ou qui est réfléchi). Il existe donc deux indices de réfraction différents suivant la polarisation de la lumière. Ces deux indices sont appelés "indice ordinaire"  $n_o$  et "indice extraordinaire"  $n_e$ . L'indice ordinaire est l'indice de réfraction de la polarisation de la lumière perpendiculaire à l'axe d'anisotropie du cristal, l'indice extraordinaire est l'indice de réfraction parallèle à l'axe d'anisotropie. La biréfringence est la différence des deux indices :

$$\Delta n = n_o - n_e$$

Dans un cristal cubique, les propriétés optiques sont caractérisées par une sphère de rayon égal à l'indice optique  $n$ . Dans une phase rhomboédrique, il s'agit d'une ellipsoïde de révolution, obtenue à partir de la compression de la sphère le long de la direction de l'axe polaire, c'est-à-dire le long de l'axe [111], également appelé axe optique. Le cristal est alors optiquement uniaxial et va présenter des propriétés de biréfringence. La biréfringence (ou biréflexance) s'observe donc dans tous les cristaux qui présente un axe d'anisotropie et notamment tous les cristaux ferroélectriques.

En mode réflexion, si la polarisation de la lumière est parallèle à l'axe optique et que le cristal est monodomaine polaire, celui-ci apparaîtra "sombre", si au contraire la polarisation de la lumière est perpendiculaire à l'axe optique, le cristal apparaîtra "éclairé". L'observation de ces positions d'extinction renseigne donc sur l'orientation de l'axe polaire du cristal. Dans le cas où le cristal présente différents domaines polaires, l'observation en lumière polarisée fera apparaître différents contrastes entre ces domaines, il y aura différentes positions d'extinction correspondant à différentes orientations de l'axe polaire.

### b - Observation des monocristaux synthétisés

$\text{BiFeO}_3$  est un matériau transparent à la lumière sur 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La forte biréfringence qu'il présente ( $\Delta n = 0.34$  à  $\lambda = 550 \text{ nm}$ ) nous permet d'observer un important contraste entre les domaines ferroélastiques<sup>15</sup>. Dans ce composé rhomboédrique, l'ovalloïde de réflexion est une ellipsoïde. La bireflexance sera maximale, dite "principale" sur une coupe (110), contenant la polarisation électrique spontanée mais moins importante sur une coupe (010), ne contenant qu'une projection de la polarisation.

Dans toutes les observations qui suivent, l'analyseur a été mis parallèlement au polariseur. Dans cette configuration, comme on peut le voir sur la figure 10, les domaines éclairés ont une polarisation électrique perpendiculaire à la polarisation de la lumière, les domaines sombres ont une polarisation électrique parallèle à la polarisation de la lumière.

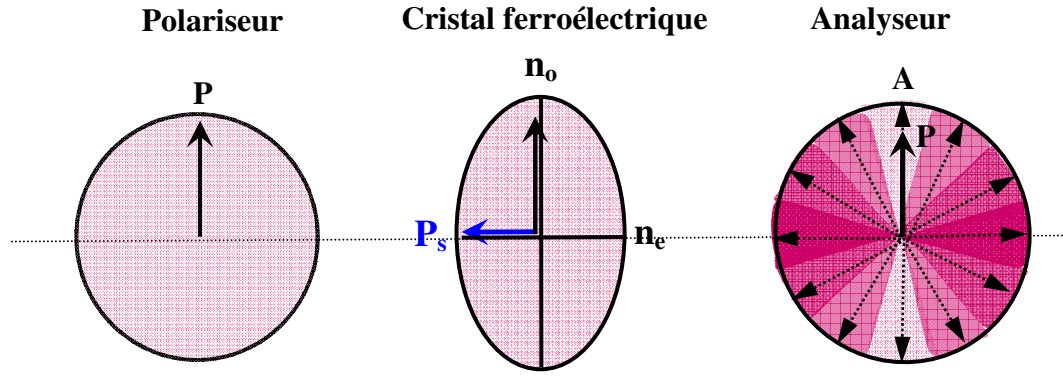


Figure 10 : Orientation du polariseur, de l'analyseur et des indices optiques du cristal dans notre observation au microscope optique en lumière polarisée.

L'observation au microscope optique des monocristaux de  $\text{BiFeO}_3$  montre que si certains cristaux semblent ferroélastiquement monodomaines (Figure 11-a), d'autres présentent un fort contraste entre une surface majoritaire éclairée et une bande étroite éteinte. Ceci montre que certains cristaux présentent au moins deux types de domaines ferroélastiques à l'état initial (Figure 11-b).

En synthétisant les cristaux en dessous de la température de transition cubique  $\leftrightarrow$  rhomboédrique, nous supposons qu'à l'issue de la synthèse, tous les cristaux sont monodomaines polaires, avec une polarisation orientée suivant l'axe d'anisotropie, c'est-à-dire le long de la direction  $[111]_{\text{cub}}$  (+I ou -I) (Figure 8). La formation d'autres domaines ferroélastiques, quand ils existent, viendrait probablement de la contrainte appliquée lors de l'extraction mécanique de ces cristaux.

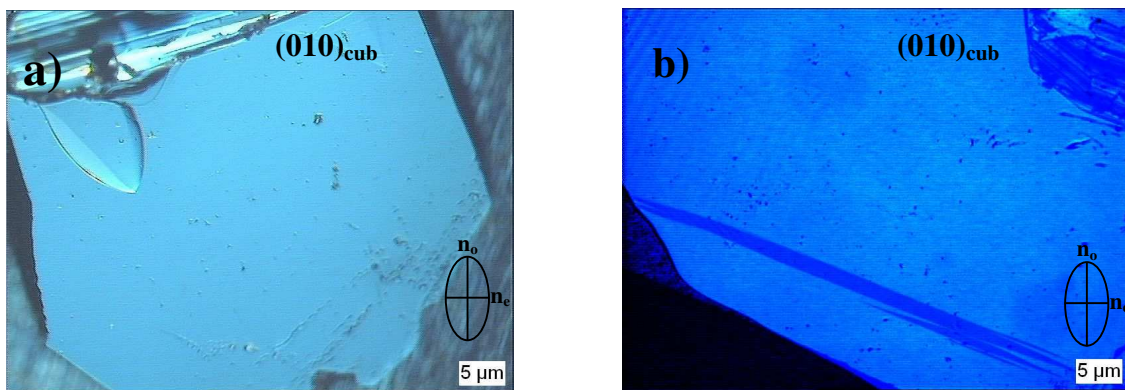


Figure 11 : Observation au microscope optique en lumière polarisée en mode réflexion de deux monocristaux de  $\text{BiFeO}_3$  (face  $(010)_{\text{cub}}$ ). Le contraste est dû à la biréflexion du composé ferroélectrique. Les monocristaux sont soit:  
(a) monodomaines polaires  
(b) composés d'au moins 2 domaines ferroélastiques.

### c - Observation sous application d'un champ électrique

Afin de mettre en évidence l'évolution de ces domaines ferroélastiques sous champ électrique, nous avons adapté un dispositif nous permettant d'appliquer une différence de potentiel entre les deux faces d'une plaquette monocristalline, tout en laissant visible une des deux faces pour l'observation optique.

Pour cela, nous avons utilisé comme électrode supérieure une lame de microscope sur laquelle a été déposée une fine couche d'oxyde d'indium et de titane (ITO). Le double avantage de cette couche d'oxyde est d'être à la fois transparente et conductrice. Comme électrode inférieure, nous avons déposé une fine couche de résine époxy à l'argent sur le cristal (Du Pont de Nemours 6838) polymérisée à  $200^\circ\text{C}$  en laissant les bords de la plaquette vierge pour éviter tout court-circuit et claquage électrique dans l'air. Afin de relier les électrodes à la source de tension, nous avons utilisé du fil de cuivre de  $25\ \mu\text{m}$  d'épaisseur.

La tension  $U$  (jusqu'à  $500\text{V}$ ) ainsi appliquée dans l'épaisseur  $d$  du cristal (de l'ordre de  $20\ \mu\text{m}$ ), nous permet d'atteindre des champs électriques élevés ( $E=U/d$  de l'ordre de plusieurs dizaines de  $\text{kV/cm}$ ). En même temps, nous pouvons surveiller l'évolution sous champ électrique des domaines ferroélastiques sur la face supérieure de la plaquette monocristalline (Figure 12).

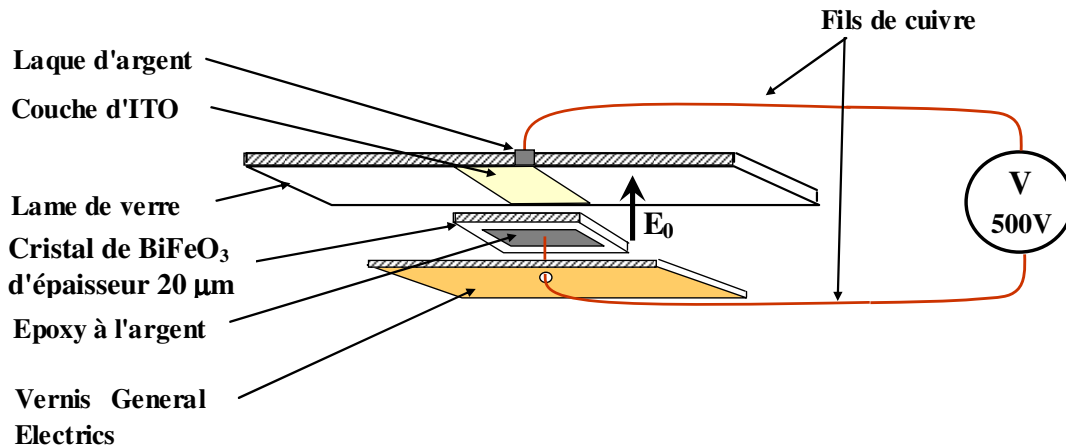


Figure 12 : Dispositif permettant l'application d'un champ électrique en même temps que l'observation des parois de domaines ferroélastiques par microscope optique en lumière polarisée.

Dans ces conditions, le champ électrique est appliqué dans la direction  $[010]_{\text{cub}}$  perpendiculairement au plan de la plaquette (Figure 13). La polarisation électrique du domaine majoritaire à l'issue de la synthèse est l'axe I. La configuration du microscope permet l'observation de la projection de la polarisation sur le plan  $(010)_{\text{cub}}$ , il s'agit de la composante planaire de la polarisation notée  $P_{(010)}$ . Dans cette configuration, les orientations  $+I$ ,  $-I$ ,  $+II$  et  $-II$  sont optiquement indiscernables puisque leur projection sur le plan  $(010)_{\text{cub}}$  est sur un même axe.

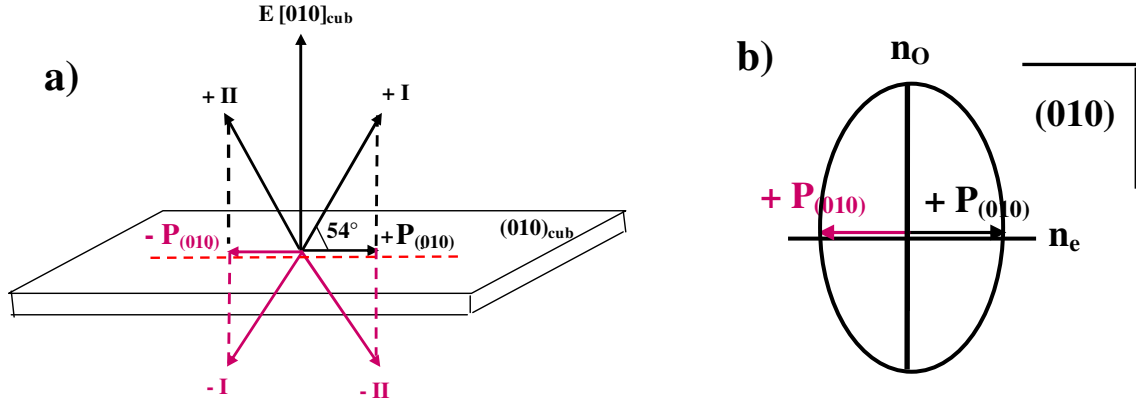


Figure 13 : Représentation de l'orientation de la plaquette par rapport à l'axe optique et au champ électrique.

(a) Le champ  $E$  est appliqué perpendiculairement à la plaquette le long de l'axe optique. Les domaines ferroélastiques  $+I$ ,  $-I$ ,  $+II$ ,  $-II$  sont optiquement indiscernables.

(b) Dans cette configuration, l'indice ordinaire est perpendiculaire à la projection de la polarisation dans le plan  $(010)$  notée  $P_{(010)}$ , l'indice extraordinaire est parallèle.

L'observation sous champ électrique a été effectuée sur deux monocristaux présentant un fort contraste à l'état initial, révélant la présence d'au moins deux types de domaines ferroélastiques : domaines notés a et b dans le premier cristal (Figure 14-1) et domaines notés c et d dans le deuxième cristal (Figure 14-2). L'application du champ électrique (quelques dizaines de kV/cm) montre une évolution différente des parois de domaines ferroélastiques au sein de ces deux cristaux.

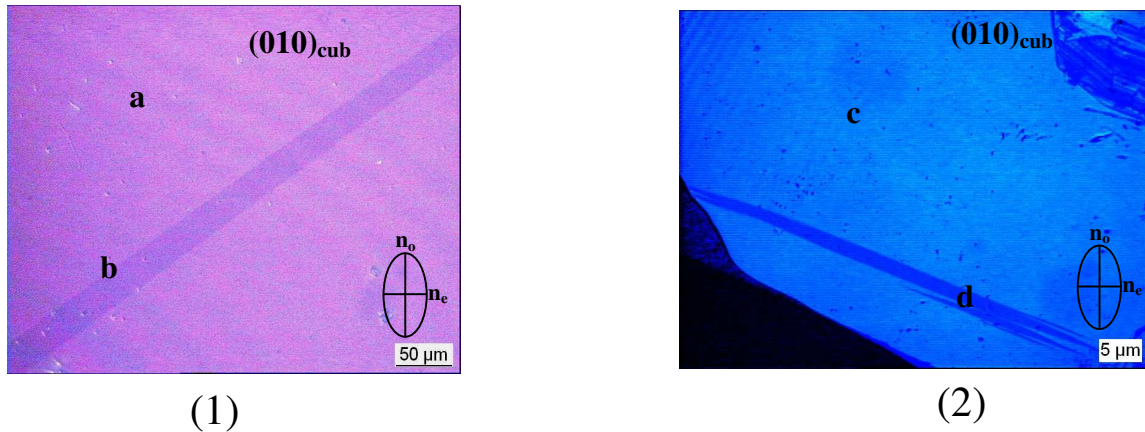


Figure 14 : Observation au microscope optique en lumière polarisée de deux monocristaux (face  $(010)_{\text{cub}}$  présentant au moins deux types de domaines ferroélastiques notés a et b dans le cristal 1 et c et d dans le cristal 2.



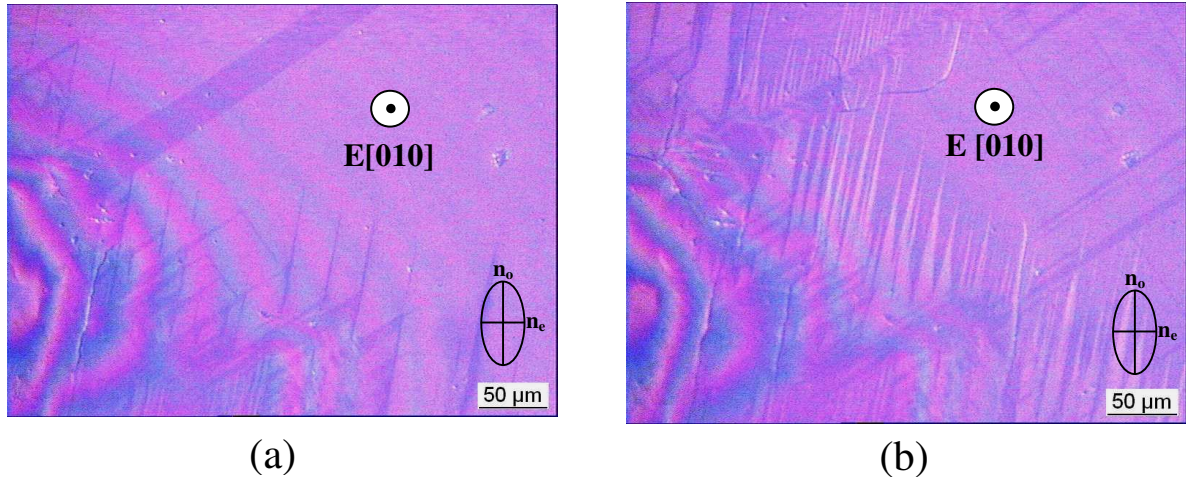


Figure 15 : Observation sous champ électrique au microscope en lumière polarisée du cristal 1 présentant au moins deux domaines ferroélastiques à l'état initial.

(a) Au champ coercitif ( $\sim 15 \text{ kV/cm}$ ), il se crée une mosaïque de domaines ferroélastiques à partir des bords du cristal, montrant qu'aucun des deux domaines présents à l'état initial n'est favorable.

(b) En augmentant le champ, on observe une saturation partielle.

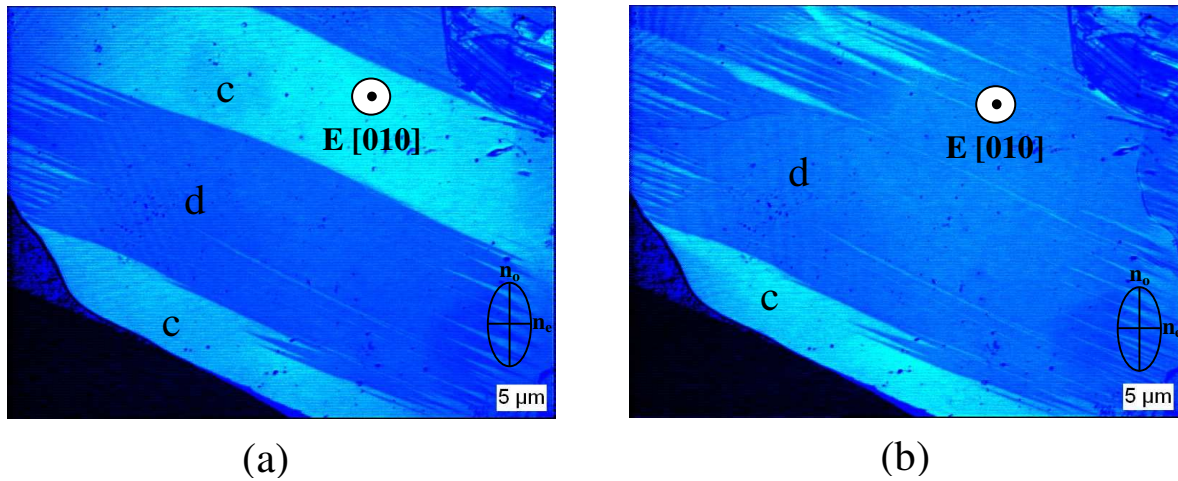


Figure 16 : Observation sous champ électrique au microscope en lumière polarisée du cristal 2 présentant au moins deux domaines ferroélastiques à l'état initial.

(a) Au champ coercitif, le domaine d se propage au détriment du domaine c.

(b) En augmentant le champ, la saturation est presque atteinte.

Dans le premier cristal, pour un champ électrique appliqué d'environ 15 kV/cm une mosaïque de domaines ferroélastiques se développe, les parois de domaines formant des angles de 45° et 90°. La formation de ces domaines s'effectue au détriment des deux domaines présents initialement (domaines a et b) qui tendent à disparaître. On en déduit que la polarisation de ces deux domaines est orientée en sens inverse par rapport au champ électrique appliqué et que, par conséquent, la saturation de cet échantillon se fait en deux étapes. Il y a d'abord création de points de nucléation au niveau desquels la polarisation est orientée dans le même sens que le champ électrique appliqué (par exemple au niveau des parois de domaines ou des bords du cristal), puis il y a la propagation de ces domaines. Le retournement de la polarisation se fait préférentiellement à 71° et 109° plutôt qu'à 180°. Ceci a deux conséquences : la formation de parois de domaines ferroélastiques formant des angles de 45°, 90° et 180° (Figure 15-a) et la saturation partielle de la polarisation (Figure 15-b).

Dans le deuxième cristal, le domaine d se propage sur la totalité du cristal de manière parallèle au détriment du domaine c (Figure 16-a). La saturation est quasiment atteinte (Figure 16-b). On en déduit que la polarisation dans le domaine d est orientée dans le même sens que le champ électrique appliqué. En inversant la polarité, le domaine d se réduit au profit du domaine c (Figure 17a). Ce dernier est donc cette fois-ci orienté dans le même sens que le champ électrique appliqué. Le même phénomène se reproduit chaque fois que nous inversons la polarité jusqu'à la dégradation électrique du cristal, c'est-à-dire jusqu'à l'apparition de fissures (Figure 17b). Les deux types de domaines ferroélastiques dans ce cristal deviennent donc tour à tour majoritaires suivant la polarité du champ électrique.

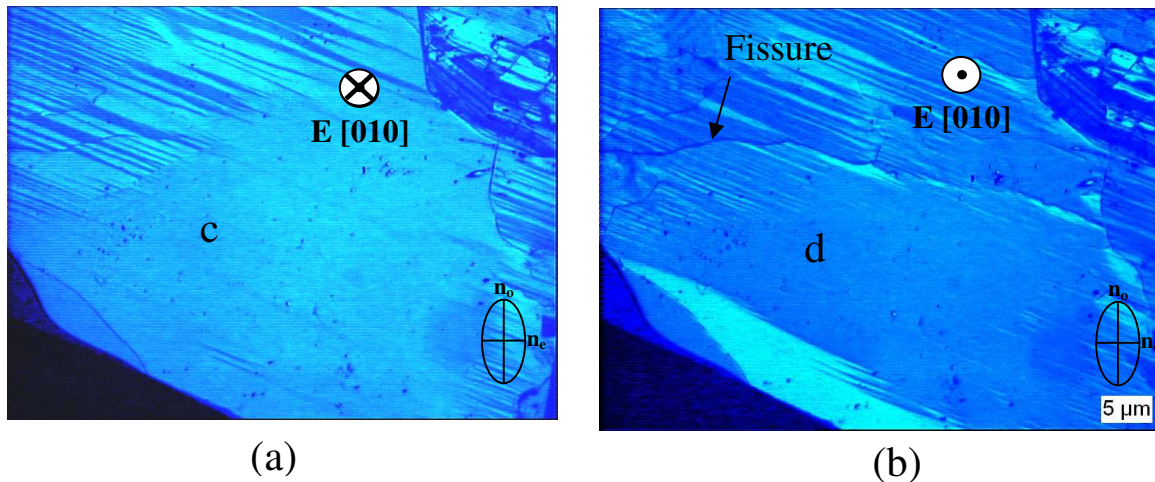


Figure 17 : Observation au microscope optique en lumière polarisée du cristal 2 en inversant la polarité du champ électrique.

(a) Le champ électrique est inversé une première fois, le domaine c se propage au détriment du domaine d.

(b) Le champ électrique est inversé une seconde fois, le domaine d se propage au détriment du domaine c.

A partir de toutes ces observations notamment l'orientation des domaines les uns par rapport aux autres et leur évolution sous champ électrique, nous pouvons proposer une configuration possible des domaines ferroélastiques présents avant l'application du champ électrique ainsi que le sens de la polarisation électrique (Figure 18).

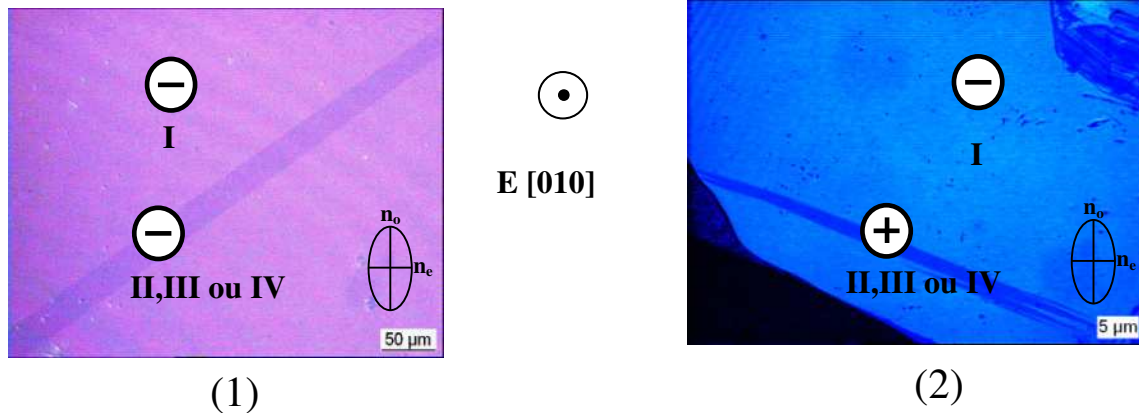


Figure 18 : Configuration possible des domaines ferroélastiques présents avant application du champ électrique dans les deux monocristaux observés au microscope optique. Le sens de la polarisation est précisé par les symboles + et -.

L'observation au microscope optique en lumière polarisée des domaines ferroélastiques sous champ électrique, nous a permis de mettre en évidence la dynamique des domaines lorsque l'on parcourt le cycle d'hystérésis électrique. La structure des domaines ferroélectriques après application du champ électrique dépend de l'état initial et du sens du champ électrique appliqué.

### 3 - Mise en évidence de domaines polaires opposés par attaque chimique à l'acide nitrique

Afin de visualiser les domaines ferroélectriques à 180° indiscernables en lumière polarisée, nous avons utilisé une technique d'attaque chimique.

#### a - Principe de la technique

Cette technique a été mise en évidence par J.A. Hooton et W.J. Merz qui montre que le côté positif de l'axe polaire est attaqué plus vite que le côté négatif<sup>16</sup>. Il s'agit de plonger les plaquettes monocristallines quelques minutes dans de l'acide chlorhydrique. Il se forme alors des bandes de stries du côté "positif" du domaine polaire, alors que le côté "négatif" reste inattaqué.



En fonction de l'orientation des stries qui se dessinent du côté positif, il est possible de déduire l'orientation de la polarisation (ou sa projection sur une des surfaces) comme schématisé sur la figure 19<sup>17</sup>.

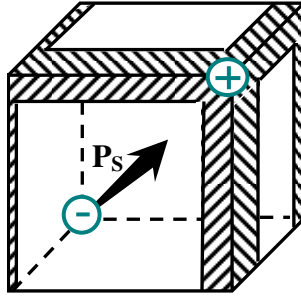


Figure 19 : Représentation de l'orientation de la polarisation en fonction des stries créées sur les faces du pseudo-cube par l'attaque chimique<sup>17</sup>.

#### **b - Observation d'un cristal polydomaine après application d'un champ électrique**

Nous avons observé au microscope optique en lumière polarisée une plaquette monocristalline de  $\text{BiFeO}_3$  après l'application de forts champs électriques (lors de l'acquisition de cycles d'hystérésis, voir paragraphe). Comme on peut l'observer sur la figure 20, le cristal présente de nombreux domaines ferroélastiques à  $90^\circ$ .

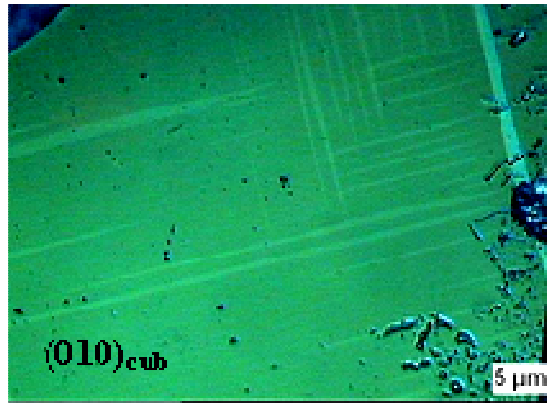


Figure 20 : Micrographie optique (en lumière polarisée) d'une face  $(010)_{\text{cub}}$  d'un cristal de  $\text{BiFeO}_3$ . Le cristal se macle et présente des domaines ferroélastiques à  $90^\circ$  après une série de mesures électriques.

En tenant compte de l'angle de cisaillement  $\alpha_0$  (angle de distorsion entre la structure cubique idéale et la structure pseudo-cubique), on peut montrer que la formation de parois à  $90^\circ$  est défavorable. En effet, comme on peut le voir sur la figure 21-a, la rencontre mutuelle de deux régions maclées orthogonales mène à une interface mécaniquement non-compatible<sup>18, 19, 20</sup>. En fait, si l'angle de cisaillement n'est pas trop élevé, le cristal peut s'accommoder des tensions créées lors de la formation de ces parois perpendiculaires en créant des lamelles très fines ou "fuseaux" qui distribuent de manière homogène le champ de déformation élastique (Figure 21-b).

Dans le cas de  $\text{BiFeO}_3$ , l'angle de cisaillement est d'environ  $0.53^\circ$  comme on peut le voir sur la figure 21-c.

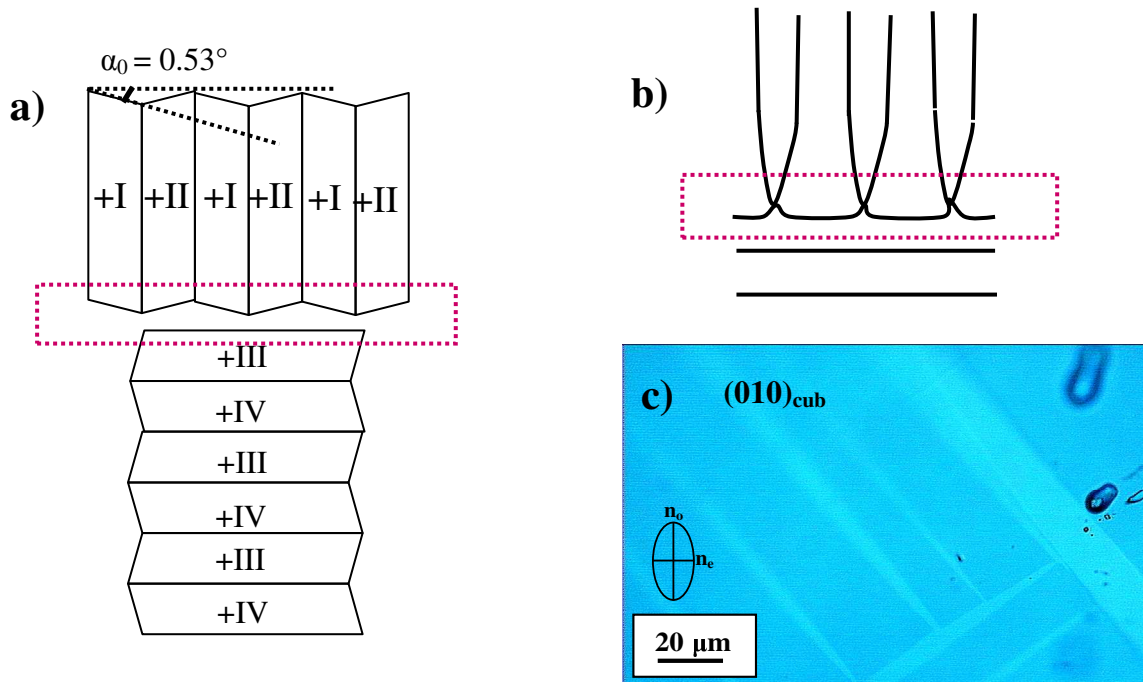


Figure 21 : Microstructure du composé  $\text{BiFeO}_3$ . On distingue parfois deux régions maclées perpendiculaires.

(a) En tenant compte de l'angle de cisaillement, l'interface entre deux domaines à parois de macles perpendiculaires est mécaniquement incompatible (en pointillés sur le schéma).

(b) Si l'angle de cisaillement n'est pas trop élevé, le cristal s'accommoder des tensions. Les domaines se terminent en aiguille pour minimiser l'énergie.

(c) Micrographie au microscope optique du cristal polydomaine (face  $(010)_{\text{cub}}$ ) avec des parois à  $90^\circ$ . On retrouve à l'interface des 2 régions orthogonales les aiguilles de la figure b.

Si le cristal subit trop de tensions, par exemple lors de cyclage sous champ électrique, il se crée des fissures à l'intersection des domaines (Figure 22). Il s'ensuit une dégradation définitive du cristal. Les mesures sous champs électriques alternés ne sont donc plus reproductibles et conduisent à un phénomène de "fatigue électrique".

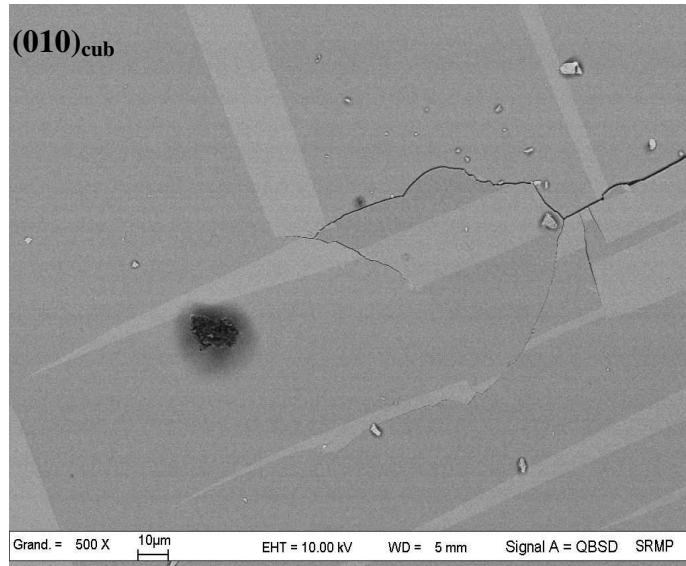


Figure 22 : Observation d'une fissure créée à l'intersection de domaines ferroélastiques à  $90^\circ$  sur un cristal de  $\text{BiFeO}_3$  (face  $(010)_{\text{cub}}$ ) induite par de trop fortes tensions mécaniques.

### **Observation du cristal après attaque chimique**

Dans le but de visualiser au microscope optique les domaines ferroélectriques d'un monocristal de  $\text{BiFeO}_3$  maclé après des mesures électriques, nous avons utilisé une technique d'attaque chimique à l'acide nitrique dilué ( $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 1:5$  chauffé à  $100^\circ\text{C}$ ).

Avant l'attaque chimique, le cristal présente une configuration polydomaines ferroélastiques sous la forme de fuseaux (Figure 23-a). Après attaque chimique, un contraste apparaît entre des domaines ferroélastiques de polarisations électriques opposées <sup>16, 21</sup>. En effet, la vitesse de l'attaque chimique est plus grande au niveau des domaines dans lesquels la polarisation est positive, ceci a pour conséquence de creuser ces domaines en fuseaux (Figure 23-b). La partie non attaquée correspond aux domaines ferroélastiques dont la polarisation est négative. La face  $(010)_{\text{cub}}$  du cristal présente peu de domaines ferroélastiques "creusés" par l'acide nitrique (Figure 23-b). La comparaison des figures 23-a et 23-b montre qu'à la surface du cristal, la polarisation dans les domaines ferroélastiques est essentiellement négative. A l'issue des mesures électriques, le cristal est donc resté polarisé.

L'agrandissement d'une partie de la figure révèle les stries et leur orientation (Figure 23-c). Il nous est donc possible d'estimer l'orientation de la projection de la polarisation sur le plan  $(010)_{\text{cub}}$  des domaines ferroélastiques visibles à la surface de l'échantillon.

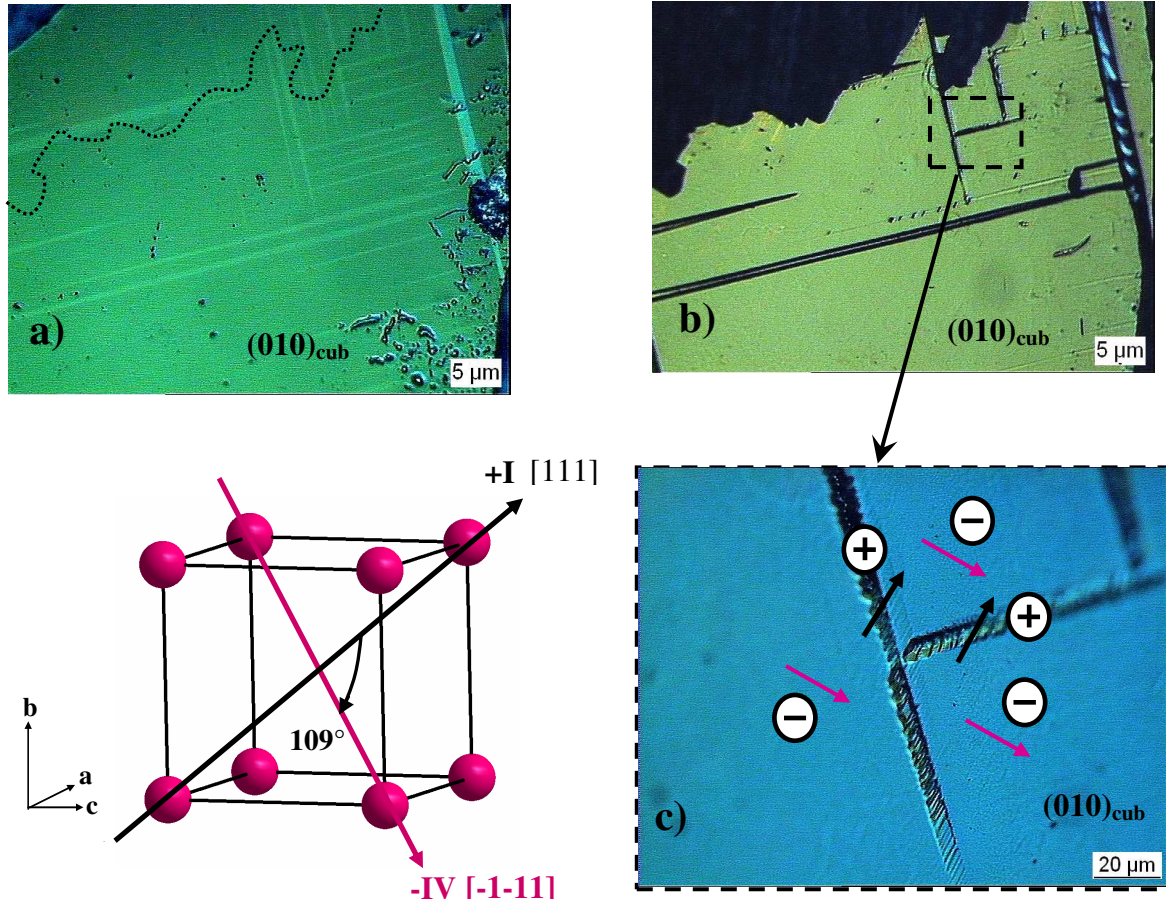


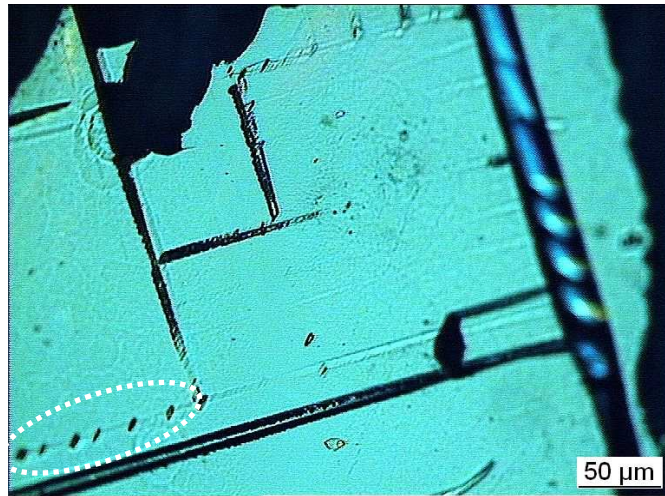
Figure 23 : Micrographie optique (en lumière polarisée) d'une face  $(010)_{\text{cub}}$  d'un monocristal de  $\text{BiFeO}_3$  rendu polydomaine après une série de mesures électriques. L'attaque chimique met en évidence les domaines ferroélectriques à  $180^\circ$ .

(a) Observation des domaines ferroélastiques avant attaque chimique. La ligne en pointillés représente une partie du cristal observé qui s'est brisée par sa manipulation lors de l'attaque chimique.

(b) Observation du monocristal après l'attaque chimique faisant apparaître les domaines ferroélastiques dont la polarisation est positive (fuseaux creusés).

(c) Zoom de la région en pointillés de la figure b. On observe des stries à l'intérieur des fuseaux qui renseignent sur l'orientation de la projection de la polarisation sur le plan  $(010)_{\text{cub}}$  (flèches blanches). Les flèches noires sont déduites de l'orientation des flèches blanches et des parois de domaines.





*Figure 24 : Observation d'un monocristal de  $\text{BiFeO}_3$  (face  $(010)_{\text{cub}}$ ) rendu polydomaine après une série de mesures électriques. L'attaque chimique met en évidence les domaines ferroélectriques à  $180^\circ$ . On peut voir de multiples dislocations (zone en pointillés) à partir desquelles a lieu la nucléation de l'attaque chimique.*

#### 4 - Conclusion

L'étude au microscope optique en lumière polarisée complétée par une technique d'attaque chimique nous a permis d'observer et de distinguer les domaines ferroélectriques et les domaines ferroélastiques. Ces observations nous ont également permis de visualiser le phénomène de fatigue électrique qui apparaît quand le cristal n'arrive plus à s'accommoder des tensions entre domaines ferroélastiques.

## II - Spectroscopie Raman vibrationnelle sous champ électrique sur un monocristal de BiFeO<sub>3</sub>

Mise à part des études menées sur les couches minces<sup>22, 23, 24, 25</sup>, les études par spectroscopie Raman sur le composé multiferroïque BiFeO<sub>3</sub> sont rares, en particulier sur monocristaux<sup>26</sup>. Pourtant, une étape importante pour comprendre l'origine de la ferroélectricité et le couplage entre ordre magnétique et ordre ferroélectrique est d'étudier les dynamiques de réseau<sup>27</sup>.

Nous avons effectué des mesures par spectroscopie Raman en lumière polarisée à 10K, sur des monocristaux de BiFeO<sub>3</sub> présentant deux domaines ferroélectriques. L'étude a été menée au Laboratoire Matériaux et Physique Quantique de l'Université Paris Diderot (Paris 7). Le but de cette étude a été de mettre en évidence à basse température les dynamiques de réseau associées aux domaines ferroélectriques d'un monocristal de BiFeO<sub>3</sub> et à température ambiante l'influence d'un champ électrique sur les modes de vibration.

### 1 - Principe et approche théorique<sup>28</sup>

La diffusion Raman est la diffusion inélastique de la lumière par excitations de la matière, mise en évidence expérimentalement en 1928 par le physicien C.V. Raman.

Lorsque l'on éclaire un cristal par un faisceau de lumière monochromatique, cette radiation excitatrice peut être transmise, réfléchi, absorbée ou diffusée par le milieu. Il peut y avoir une diffusion élastique (diffusion Rayleigh) pour laquelle la fréquence de la lumière diffusée est égale à celle de la lumière incidente. Pour une moindre fraction du faisceau incident, la diffusion est inélastique et se traduit par un échange d'énergie entre le rayonnement et la matière. Ce processus correspond à la diffusion Raman.

La diffusion Raman est un processus qui fait intervenir à la fois les modes vibrationnels (les phonons) et les modes électroniques (charges et spin). Nous nous focaliserons sur la partie photonique du processus afin d'étudier les dynamiques de réseau et leur évolution sous champs électriques dans des monocristaux de BiFeO<sub>3</sub>.

La diffusion Raman peut être observée lorsque l'on excite un cristal avec le champ électrique créé par un laser. Dans l'approche classique, le champ électrique polarise la matière; il entraîne une déformation des nuages électroniques des atomes. La polarisation  $\delta \mathbf{P}$  induite par le champ électrique  $\mathbf{E}$  s'écrit :

$$\delta \mathbf{P} = \tilde{\epsilon} \cdot \mathbf{E}$$

où  $\tilde{\epsilon}$  est le tenseur de susceptibilité lié au champ électrique (exprimée en C.m<sup>-2</sup>). Ce tenseur de susceptibilité décrit la capacité du matériau à se déformer sous champ électrique.

Le mouvement des atomes autour de leur position d'équilibre (c'est-à-dire les vibrations du réseau atomique) module la susceptibilité. Pour de faibles amplitudes  $\mathbf{U}$  de vibration, cette dépendance peut s'écrire à l'aide de puissance pour laquelle nous nous limiterons au deux premiers termes :

$$\tilde{\epsilon} = \tilde{\epsilon}_0 + (\partial \tilde{\epsilon} / \partial U)_0 \mathbf{U} \text{ avec } \mathbf{U} = U_0 \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \Omega t) \text{ [a]}$$

Le champ électrique incident et la polarisation induite s'écrivent :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)$$

$$\delta \mathbf{P} = \tilde{\epsilon} \cdot \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad [b]$$

où  $\mathbf{k}_i$  et  $\omega_i$  sont respectivement le vecteur d'onde et la fréquence de l'onde incidente.

La combinaison des équations [a] et [b] donne :

$$\delta \mathbf{P} = \tilde{\epsilon}_0 \cdot \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) + \frac{1}{2} E_0 U_0 (\partial \tilde{\epsilon} / \partial U)_0 [\cos [(\mathbf{k}_i - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i - \Omega) \cdot t] + \cos [(\mathbf{k}_i + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i + \Omega) \cdot t]]$$

Le premier terme associé à une fréquence  $\omega_i$  correspond à la diffusion Rayleigh, le deuxième terme traduit l'émission de deux rayonnements de fréquences égales à  $\omega_i - \Omega$  (appelé Stokes) et  $\omega_i + \Omega$  (appelé anti-stokes).

Si l'on applique un laser de faible énergie, la déformation sera faible, si on applique un laser de haute énergie, la déformation sera importante et peut mener à une saturation, on parle alors de Raman non-linéaire.

Dans l'approche quantique, la radiation excitatrice est le photon, le quantum d'énergie diffusée est le phonon. Dans un cristal, les phonons sont décrits par des ondes planes (de fréquence  $\Omega$  et de vecteur d'onde  $\mathbf{q}$ ). Les fréquences des photons incidents étant bien supérieures à celles des phonons, la probabilité d'interaction directe photon-phonon est très faible, cette interaction s'effectue alors par l'intermédiaire des électrons.

Le processus se fait en trois étapes:

- une interaction photon incident-électron avec la création d'une paire électron-trou.
- une diffusion de l'électron par le phonon mis en jeu. Notons que le trou formé lors de la première étape peut lui aussi interagir avec les phonons.
- une interaction électron-photon diffusé avec annihilation de la paire électron-trou

La différence d'énergie entre le photon incident ( $E_i = \hbar \omega_i$ ) et le photon émis ( $E_d = \hbar \omega_d$ ) correspond à l'énergie transmise au phonon ( $E_i - E_d = \hbar \Omega$ ). Si cette énergie est positive, un phonon est créé, il s'agit d'un processus de diffusion Stokes. Si cette énergie est négative, un phonon est détruit, il s'agit d'un processus de diffusion anti-Stokes. Si cette énergie est nulle, ceci correspond à la diffusion élastique de Rayleigh (Figure 25).

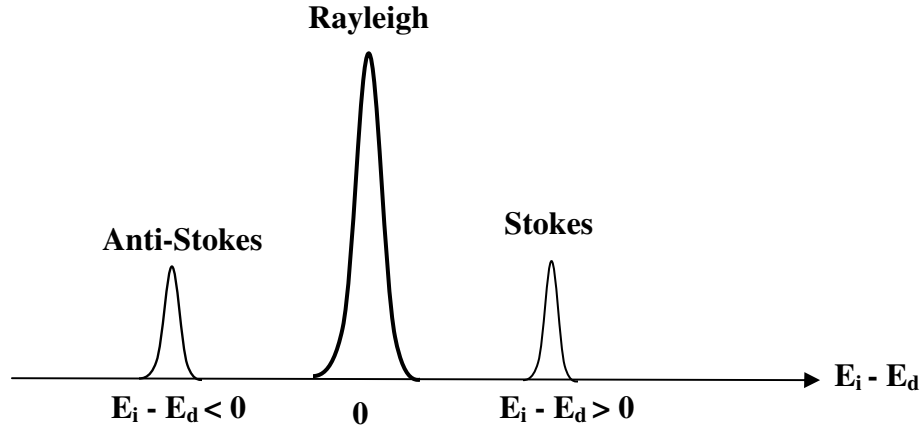


Figure 25 : Spectre Raman théorique faisant apparaître un pic Stokes, un pic anti-Stokes et un pic Rayleigh très intense.

Les lois de conservation qui régissent la diffusion Raman au premier ordre sont données par :

$$\omega_i = \omega_d \pm \Omega \quad \mathbf{k}_i = \mathbf{k}_d \pm \mathbf{q}$$

$\omega_i$  et  $\mathbf{k}_i$  sont respectivement la fréquence et le vecteur d'onde qui caractérisent le rayonnement incident,  $\omega_d$  et  $\mathbf{k}_d$  le rayonnement diffusé,  $\Omega$  et  $\mathbf{q}$  la vibration du réseau. Le processus Stokes correspond à l'émission d'un rayonnement de fréquence  $\omega_i - \Omega$ , le processus anti-Stokes à l'émission d'un rayonnement de fréquence  $\omega_i + \Omega$  (Figure 26).



Figure 26 : Représentation schématisée des rayonnements incidents et émis lors d'un processus de diffusion Stokes et anti-Stokes.

La courbe de dispersion comporte une branche acoustique (aux basses énergies) et une branche optique (aux hautes énergies). La superposition de la courbe de dispersion électronique et photonique permet de prévoir le nombre et la fréquence des phonons excités par la lumière (Figure 27). Le nombre de phonons dépend du groupe d'espace, la fréquence peut être estimée à partir de calculs théoriques. La pente  $c/n$  des photons est très raide si bien que seuls les phonons de faibles vecteurs d'onde vont être excités. C'est ce qu'on appelle le "centre de zone".



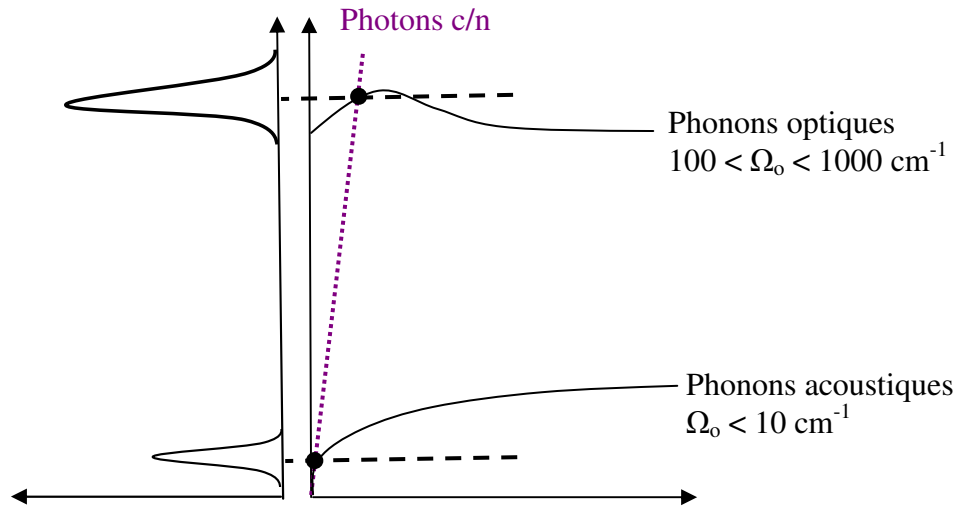


Figure 27 : Superposition des courbes de dispersion électronique et photonique faisant apparaître le nombre et l'énergie des phonons excités par la lumière.

Les phonons sont qualifiés dans les directions de haute symétrie du cristal de transverses ou longitudinaux selon que leur déplacement est respectivement perpendiculaire ou parallèle à la direction du vecteur d'onde  $\mathbf{q}$ .

La figure 28 permet par la superposition des courbes de dispersion électronique et photonique de représenter un processus Raman de type Stokes. L'énergie est globalement conservée tandis que la conservation du vecteur d'onde doit être assurée à chaque étape. Le solide est initialement dans son état électronique fondamental où tous les états de valence sont occupés, les états de conduction vides.

**Etape 1 :** un photon d'énergie  $E_i = \hbar\omega_i$  et de vecteur d'onde  $k_i$  donne par absorption une paire électron-trou. L'électron saute de la bande de valence vers la bande de conduction et se trouve dans un état d'énergie  $E(k_i)$ .

**Etape 2 :** diffusion intrabande d'un électron par un phonon d'énergie  $\hbar\Omega$  et de vecteur d'onde  $\mathbf{q}$ . L'électron se désexcite et se trouve dans un état d'énergie  $E(k_d)$ .

**Etape 3 :** recombinaison radiative de la paire électron-trou par émission d'un photon d'énergie  $E_d$  et de vecteur d'onde  $k_d$ . L'électron redescend dans la bande de valence. Le solide revient à son état électronique fondamental. Le processus est le même pour les trous.

En spectroscopie Raman, chaque mode de phonon correspond à une ou plusieurs vibration(s) de liaison. Un mode qui se compose d'une seule vibration de liaison se manifestera sur le spectre par une raie fine, alors qu'un mode composé de plusieurs vibrations de liaison se manifestera par une raie large.

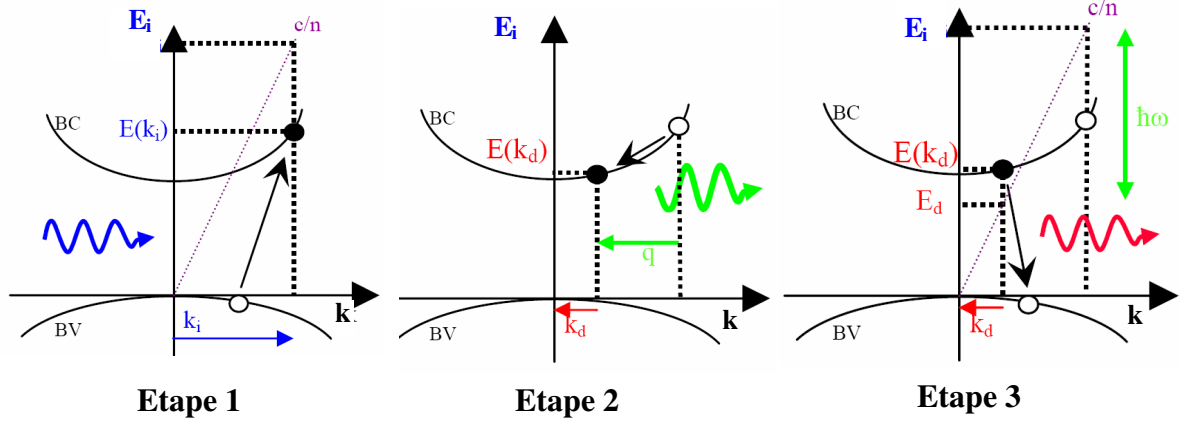


Figure 28 : Processus Raman vibrationnel de type Stokes en trois étapes.

## 2 - Partie expérimentale

Le but de cette étude en spectroscopie Raman est d'identifier les modes de vibration et d'observer leur modification sous l'application d'un champ électrique.

### a - Dispositif expérimental

Le laser utilisé pour l'excitation est un laser à gaz krypton-argon ionisés émettant dans le visible. Le monocristal de  $\text{BiFeO}_3$  étudié étant très fin ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ), l'absorption dans le cristal reste négligeable et toutes les longueurs d'onde peuvent être utilisées pour sonder la totalité du cristal. Nous avons choisi la raie d'excitation 514.5 nm (2.41 eV). Le faisceau est focalisé sur l'échantillon avec une taille de 1  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$  respectivement en configuration microscopique et macroscopique.

La lumière polarisée permet l'orientation des champs électriques incident et diffusé suivant les axes cristallographiques du cristal étudié. Notons que les axes X, Y, Z sont pris respectivement le long des axes cristallographiques a, b et c de la maille hexagonale. On travaille en configuration de rétrodiffusion ( $\mathbf{k}_i = -\mathbf{k}_d$ ). La notation adoptée pour décrire la configuration de rétrodiffusion est la notation de Porto et al.<sup>29</sup>  $\bar{Z}(\bar{X}\bar{X})\bar{Z}$ . Dans le cas des monocristaux de  $\text{BiFeO}_3$ , nous avons regardé le mode  $\bar{Z}(\bar{X}\bar{X})\bar{Z}$  qui signifie que la polarisation de l'onde incidente est parallèle à l'axe X du cristal et que l'analyse de la polarisation de l'onde diffusée est faite suivant l'axe X. Nous avons également regardé le mode  $\bar{Z}(\bar{X}\bar{Y})\bar{Z}$  qui signifie que la polarisation de l'onde incidente est parallèle à l'axe X du cristal et que l'analyse de la polarisation de l'onde diffusée est faite suivant l'axe Y.

L'échantillon est refroidi dans un cryostat à circulation d'hélium permettant des mesures entre 4 et 300K. La lumière diffusée par l'échantillon est analysée grâce à un spectromètre triple T64000 contenant trois réseaux de diffractions. Ce système permet

d'éliminer efficacement la lumière diffusée élastiquement (diffusion Rayleigh). La lumière dispersée par les réseaux est collectée par une caméra CCD refroidie à l'azote.

Le spectromètre a été mis en configuration soustractive avec une résolution de  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  dans le but de détecter les effets du champ électrique sur les modes de phonons. L'ensemble du dispositif Raman ainsi que le parcours du laser peut être visualisé sur les figures 29 et 30.

Pour les mesures sous tension, le champ électrique a été appliqué le long de l'axe z du cristal. Les électrodes sont constituées d'une goutte d'indium déposée sur les deux faces opposées de la plaquette monocristalline puis chauffée à  $240^\circ$  pendant 10 minutes.

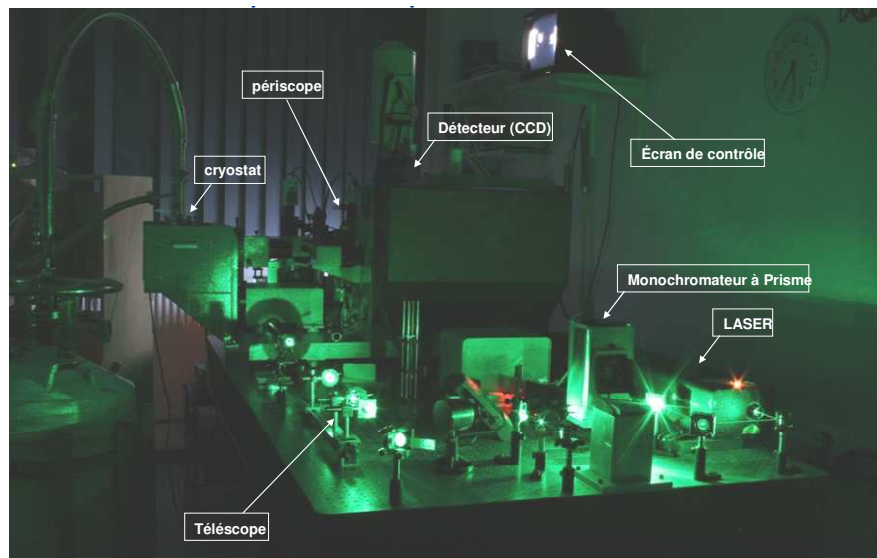


Figure 29 : Dispositif expérimental de spectrométrie Raman.

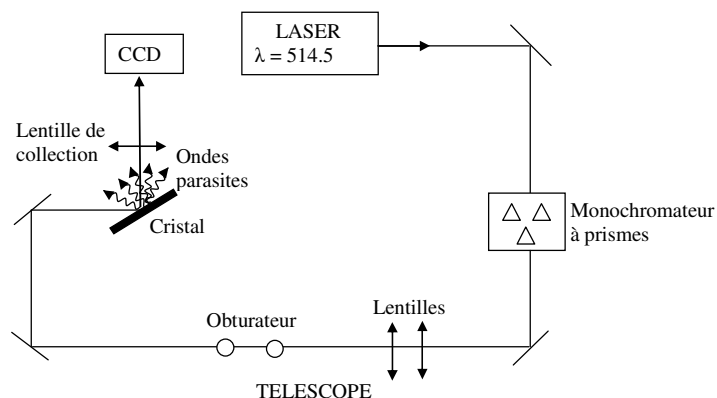


Figure 30 : Schéma du parcours du laser dans un dispositif Raman.

## **b - Mise en évidence des dynamiques de réseau**

### ***Les modes de vibration détectés par spectroscopie Raman***

Les modes de vibration détectés par spectroscopie Raman dépendent de :

- La polarisation de l'onde incidente par rapport à celle de l'onde diffusée qui définissent la forme du tenseur de déformation Raman
- La symétrie du cristal qui détermine les éléments du tenseur

Dans les cristaux, c'est la théorie des groupes de symétrie qui donne la matrice des modes de vibration correspondant au groupe d'espace. Chaque élément de la matrice correspond à un ou plusieurs modes de vibration. Chaque mode de vibration caractérise la modification de la polarisation de la lumière diffusée par rapport à celle de la lumière incidente. Plus le système possède d'éléments de symétrie, plus la matrice contient de termes indépendants. Il est important de choisir une orientation de la polarisation de la lumière qui va permettre de sélectionner dans la matrice les modes les plus simples.

La théorie des groupes dans le cas de  $\text{BiFeO}_3$  de groupe d'espace  $R3c$  prévoit que 13 modes de phonons sont actifs en spectroscopie Raman : il existe 4 modes  $A_1$  et 9 modes E. Les modes de vibration optique sont dits Longitudinaux (LO) ou Transversaux (TO). Dans le repère XYZ, le vecteur de propagation du phonon est le long de la direction Z qui est parallèle à l'axe de polarisation  $[111]_{\text{cub}}$ . Les vecteurs propres du mode  $A_1$  sont parallèles à la direction Z alors que ceux du mode E sont le long des directions X et Y. C'est pourquoi, on dit que les modes  $A_1$  sont des modes longitudinaux (LO) et que les modes E sont des modes transversaux (TO).

La configuration XX dans la notation de Porto et al.<sup>29</sup> donne accès à la somme des représentations irréductibles  $A_1+E$  issus de la théorie des groupes et la configuration XY au mode pur E. La mise en évidence du mode E est donc facile si l'on se met en configuration  $Z(XY) \bar{Z}$ , la mise en évidence du mode  $A_1$  est obtenue par déduction en se mettant en configuration  $Z(XX) \bar{Z}$ . En effet, le changement de la configuration  $Z(XY) \bar{Z}$  en configuration  $Z(XX) \bar{Z}$  doit conduire à une augmentation des intensités des modes  $A_1$  et une diminution des intensités des modes E.

### ***Identification des modes de vibrations***

Cette première étude à basse température sans champ électrique consiste à identifier les modes de vibration sur le spectre Raman expérimental obtenu. La figure 31 montre les spectres Raman obtenus en lumière polarisée à 10K sur deux domaines ferroélectriques/ferroélastiques d'un monocristal de  $\text{BiFeO}_3$  pour les deux configurations  $Z(XX) \bar{Z}$  et  $Z(XY) \bar{Z}$ . Les domaines électriques ont été sélectionnés préalablement au microscope optique en lumière polarisée.

Nous avons dénombré 15 modes de phonons au lieu des 13 attendus. A partir de la réponse en intensité des modes en fonction de la configuration de la polarisation, il n'y a pas d'ambiguïté sur l'attribution des 4 modes  $A_1$  et des 8 modes E sur les 9 attendus, les modes

sont répertoriés dans la table 2<sup>22, 23, 30</sup>. Nous n'avons pas détecté de mode de phonons associé à des phases d'impuretés ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ...), les cristaux analysés sont donc purs.

Regardons en détail les modes non identifiés :

- Le pic à  $550\text{ cm}^{-1}$  est uniquement observé dans la configuration  $Z(\text{XX})\ \bar{Z}$  dans un des deux domaines ferroélectriques (Figure 31-b). Il s'agit d'un mode  $A_1$  (TO) présent dans un des deux domaines ferroélectriques trois fois plus large que le diamètre du faisceau. Une possible origine de l'observation d'un mode  $A_1$  (TO) est la brisure de symétrie locale due à une contrainte imposée par le champ électrique au niveau des parois de domaines qui se propage dans tout le domaine, rendant actif le mode Raman interdit par symétrie. Il existe donc une différence importante de fréquence entre les modes  $A_1(\text{LO})$  et  $A_1(\text{TO})$ . Pour expliquer cette brisure, il est possible que l'étroitesse du domaine induise une propagation des contraintes du bord du domaine vers son centre. La largeur du spot étant comparable à celle du domaine, on observe un tel effet.

Notons qu'aucun dédoublement de fréquence entre les composantes longitudinales et transversales (LO-TO) des modes  $A_1$  n'a été observé dans les couches minces. Les auteurs proposent que les forces interatomiques de courtes distances dominent sur les forces ioniques de longues distances<sup>23</sup>. C'est effectivement ce qui différencie les couches minces des échantillons massifs. Il n'y pas de cohésion moléculaire à longue distance dans une couche mince. C'est le contraire dans un cristal.

Cependant, un dédoublement important LO-TO a été mesuré et discuté dans les pérovskites ferroélectriques<sup>31, 32</sup>. Le dédoublement observé viendrait d'une forte interaction de Colomb et une importante dépendance de la ferroélectricité à la structure en domaine. Un faible dédoublement LO-TO nous apparaît donc comme étant une propriété des couches minces, à distinguer de l'important dédoublement que nous observons dans nos mesures sur monocristaux. L'interprétation du dédoublement LO-TO et l'attribution des modes de phonons a été donnée à partir de calculs ab-initio<sup>32</sup>.

- Les pics à  $75$  et  $81\text{ cm}^{-1}$  sont les deux autres modes qui ne sont pas prévus par la théorie des groupes. Nous les avons attribués au mode E car il n'y a pas d'augmentation importante de l'intensité du pic lorsque l'on passe de la configuration  $Z(\text{XY})\ \bar{Z}$  à la configuration  $Z(\text{XX})\ \bar{Z}$  comme on l'observerait s'il s'agissait d'un mode  $A_1$ . Le mode à  $81\text{ cm}^{-1}$  est détecté en configuration  $Z(\text{XX})\ \bar{Z}$  et est attribué au mode E(LO) au premier ordre. Le mode à  $75\text{ cm}^{-1}$  correspond au mode E(TO) au premier ordre. Cette attribution est en bon accord avec les deux modes aux mêmes fréquences observés en spectroscopie Infrarouge sur  $\text{BiFeO}_3$  sous forme céramique.

L'attribution de tous les modes Raman est résumée dans la table 2 et est comparée à l'attribution donnée par Singh et al. à partir des mesures effectuées sur les couches minces<sup>23</sup>. Cette étude sur couches minces a permis de montrer que les liaisons Bi-O contribuent majoritairement au mode  $A_1$ , et au mode E(TO) au premier et second ordre et que les liaisons Fe-O contribuent au mode E(TO) au troisième et quatrième ordre<sup>22</sup>.

Dans notre étude, nous avons observé tous les modes prévus par la théorie des groupes.

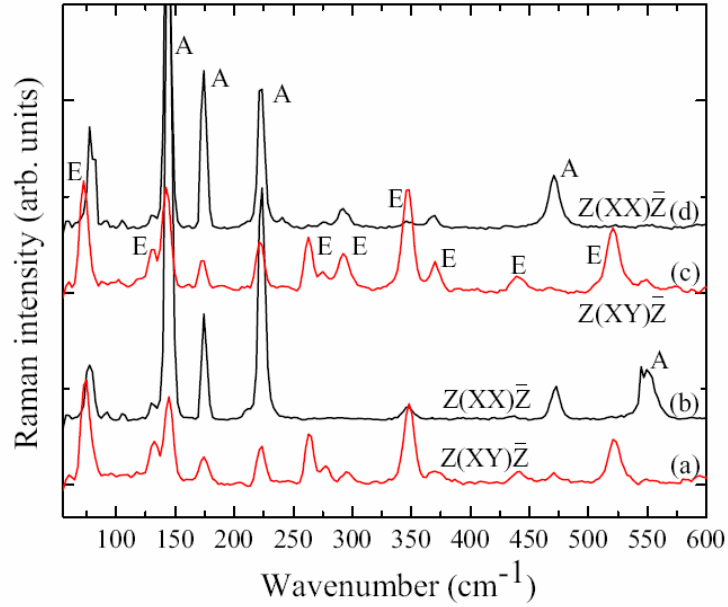


Figure 31 : Spectres Raman obtenus en lumière polarisée à 10K sur deux domaines ferroélectriques/ferroélastiques respectivement (a),(b) et (c),(d) du cristal de  $\text{BiFeO}_3$  pour les deux configurations  $Z(\text{XX})\bar{Z}$  et  $Z(\text{XY})\bar{Z}$ .

Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )	Singh et al. <sup>23</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution	Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )	Singh et al. <sup>23</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution
75	-	E(TO)	295	-	E(TO)
81	-	E(LO)	348	335	E(TO)
132	136	E(TO)	370	363	E(TO)
145	-	$A_1$ (LO)	441	456	E(TO)
175.5	168	$A_1$ (LO)	471	-	$A_1$ (LO)
222.7	212	$A_1$ (LO)	523	549	E(TO)
263	-	E(TO)	550	-	$A_1$ (TO)
276	275	E(TO)			

Table 2 : Attribution des modes  $A_1$  et E pour le cristal de  $\text{BiFeO}_3$ . L'attribution effectuée à partir de mesures sur couches minces par Singh et al. est donnée pour comparaison. Les modes en vert sont des modes interdits par la théorie des groupes.

### c - Déplacements des modes de vibration sous champ électrique

Cette deuxième étude consiste à regarder les déplacements des modes de vibration sous champ électrique à température ambiante. Les spectres Raman de la figure 32 montre le déplacement des deux modes à basses fréquences E(TO) et E(LO) pour différentes tensions appliquées. Notons qu'à 300K, ce sont les deux seuls pics qui sont modifiés, ils se décalent d'environ 5 cm<sup>-1</sup> par rapport à ceux mesurés à 10K. Aucun déplacement en fréquence n'a été observé pour les autres modes de vibration.

Les deux spectres sont obtenus sans polariser la lumière afin d'observer les deux modes simultanément. La tension maximum appliquée est de 550V, ce qui représente, pour une épaisseur de cristal de 10 µm, un champ électrique de l'ordre de 550 kV/cm ( $\gg E_c = 12 \text{ kV/cm}$ ).

La figure 32 montre que le déplacement des fréquences en fonction de la tension appliquée est un phénomène réversible et que ce déplacement atteint une saturation à 500V. Ce déplacement des fréquences a été observé pour 5 cycles successifs, au-delà la fatigue électrique mise en évidence précédemment empêche la reproductibilité de l'effet.

En se basant sur un modèle de constante de force à courte distance (il s'agit d'un calcul de dynamique de réseau qui tient compte des masses des atomes, des constantes de raideur et de la structure du cristal; en minimisant l'énergie, il est possible de déterminer les fréquences de vibrations des liaisons), des calculs ont montré la contribution des liaisons Bi-O dans les modes E(TO) au premier ordre<sup>23</sup>.

Le déplacement des fréquences du mode E(TO) au premier ordre met en évidence l'effet piézoélectrique dû à l'application du champ électrique. Cette diminution de fréquence est due à la déformation induite par le champ électrique qui mène à une expansion du cristal. Dans la théorie de la spectroscopie Raman, le déplacement des fréquences des modes E notée  $\Delta\omega_E$  est reliée à la contrainte  $T_{ij}$  via les potentiels de déformation de phonons  $\alpha, \beta, \gamma$ <sup>33, 34</sup> :

$$\Delta\omega_E = \alpha (s_{xx} + s_{yy}) + \beta s_{zz} + \gamma [(s_{xx} - s_{yy})^2]^{1/2}$$

où  $s_{xx}, s_{yy}$  sont les composantes du tenseur de déformation dans le plan (111) qui correspond au plan (ab) dans la maille hexagonale et  $s_{zz}$  est la composante du tenseur de déformation dans la direction [111]<sub>cub</sub> qui correspond à l'axe c dans la maille hexagonale. Puisque l'axe polaire est suivant l'axe [111], nous négligeons les contraintes dans le plan (111).

Dans ces conditions, la contribution des contraintes  $T_{xx}$  et  $T_{yy}$  au déplacement de fréquence  $\Delta\omega_E$  est négligée. Le déplacement  $\Delta\omega_E$  est alors uniquement relié à la distribution du champ électrique le long de l'axe c noté  $E_z$  et au potentiel de déformation  $\beta$ . Malheureusement, la valeur de ce potentiel est inconnue. Cependant, le champ électrique le long de l'axe z  $E_z$  peut être relié à la déformation  $S_{zz}$  via le coefficient piézoélectrique linéaire  $d_{33}$  (pm/V)<sup>35</sup>:

$$S_{zz} = d_{33}E_z$$

En prenant le coefficient  $d_{33}$  du même ordre de grandeur dans les couches minces de BiFeO<sub>3</sub> (~70 pm/V)<sup>36</sup> que dans les échantillons massifs (~60 pm/V)<sup>3</sup>, la déformation  $S_{zz}$  correspondant à un champ électrique appliqué de 500 kV/cm vaut  $3 \cdot 10^{-3}$  (déformation relative). Pour un déplacement de fréquence  $\Delta\omega_E$  de 0.6 cm<sup>-1</sup>, le potentiel de déformation de phonons associé au mode E(TO) à 70 cm<sup>-1</sup> vaut 200 cm<sup>1</sup>/(pm/V). Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle attendue pour un matériau piézoélectrique<sup>33</sup>.

A l'inverse, en utilisant une valeur de  $\beta$  mesuré ou calculé, il est possible de déterminer le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  à partir des fréquences de phonons<sup>37</sup>.

Sur la figure 32, nous pouvons observer une augmentation réversible sous champ électrique de la largeur à mi-hauteur des deux pics. L'élargissement des pics indique que la distorsion des liaisons Bi-O induite sous champ électrique n'est pas une valeur constante, ceci est probablement dû à l'inhomogénéité du champ électrique appliqué dans le cristal.

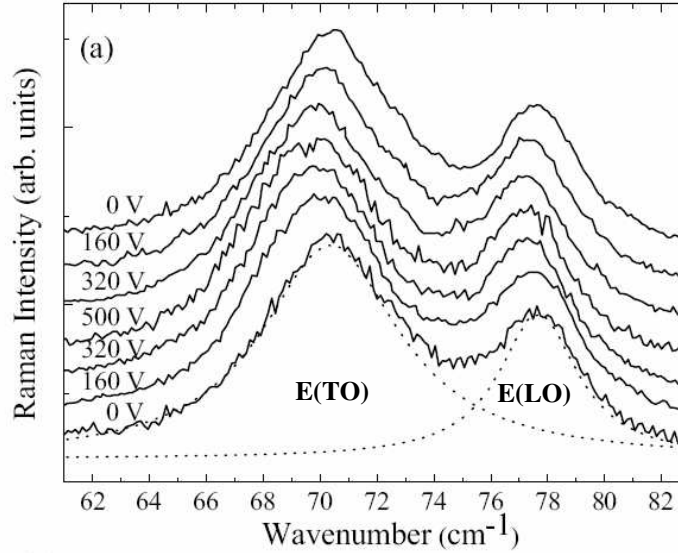


Figure 32 : Spectres Raman à différentes tensions appliquées de 0V à 500V. Les fonctions Lorentziennes utilisées pour le fit des pics sont représentées en pointillés.

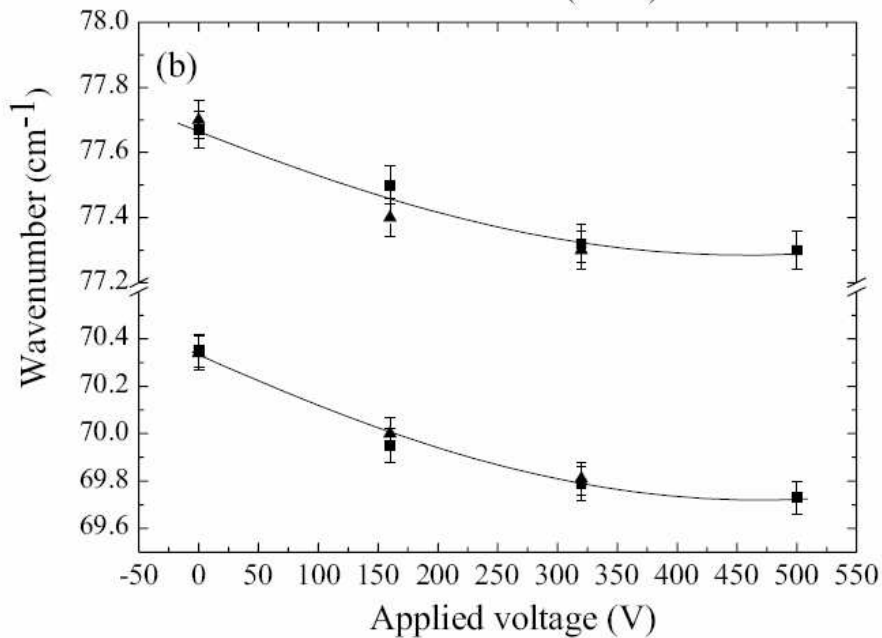


Figure 33 : Position des pics en fonction de la tension appliquée. Les points sont reliés pour voir l'allure de la courbe.



### 3 - Conclusion

Nos mesures en spectroscopie Raman ont permis d'étudier les dynamiques de réseau associées aux domaines ferroélectriques d'un monocristal de  $\text{BiFeO}_3$  à basse température. L'attribution des modes de phonons a révélé un dédoublement de fréquence très large entre les composantes longitudinale et transverses du mode de phonon  $A_1$  (correspondant aux liaisons Bi-O). L'application d'un champ électrique induit un déplacement de fréquences des liaisons Bi-O. Ce déplacement est relié à la contrainte induite par l'effet piézoélectrique et nous permet d'estimer le potentiel de déformation de phonons. L'étude sous champ magnétique afin de montrer si d'autres modes de couplage avec les ondes de spin (magnons) vont apparaître en plus des modes de phonons est prévue.

## III - Mesure locale au PFM de monocristaux de $\text{BiFeO}_3$ et $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ .

La ferroélectricité de  $\text{BiFeO}_3$  peut être mise en évidence à température ambiante grâce à une mesure locale : le Microscope à Force atomique à réponse Piézoélectrique (PFM).

### 1 - Principe de la technique

Le PFM est adapté d'un Microscope à Force Atomique (AFM) dans lequel la pointe AFM est remplacée par une pointe métallique pour permettre l'application d'un champ électrique. Ceci permet de mettre en évidence l'éventuelle ferroélectricité d'un échantillon diélectrique par l'observation de sa réponse piézoélectrique. Cette technique permet l'écriture, l'observation de domaines ferroélectriques et l'acquisition de cycles d'hystérésis.

#### *Ecriture des domaines ferroélectriques*

Une première étape consiste à "écrire" des domaines ferroélectriques grâce à l'application d'une différence de potentiel entre une électrode inférieure déposée sous l'échantillon et la pointe conductrice de l'AFM. De l'application d'une différence de potentiel entre les deux électrodes, il résulte un champ électrique local. Si le champ électrique appliqué est supérieur au champ électrique nécessaire pour retourner la polarisation (champ coercitif), la polarisation électrique spontanée initiale dans le domaine se retourne. Le contrôle de la polarisation peut se faire à une échelle nanoscopique mais également microscopique. Il est effectivement possible de balayer une aire de l'ordre de plusieurs centaines de  $\mu\text{m}^2$  avec la pointe AFM en mode contact.

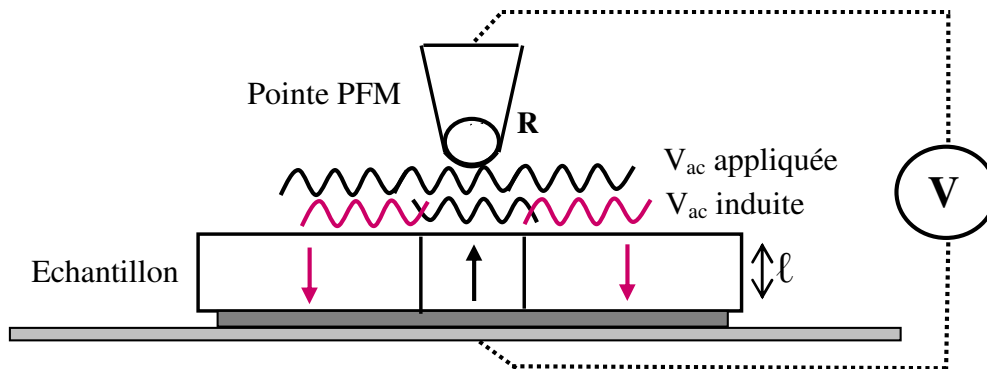
L'écriture des domaines ferroélectriques consiste à appliquer alternativement une tension continue positive puis négative entre les deux électrodes, lors du balayage de la zone étudiée. La tension maximale qui peut être appliquée dans ce dispositif est environ 100 V. Il est ainsi possible d'écrire dans l'échantillon des bandes consécutives de polarisations opposées (flèches de sens opposés sur la figure 34).

***Lecture des domaines ferroélectriques***

Une deuxième étape consiste à balayer la surface grâce à la même pointe AFM pour faire apparaître les domaines ferroélectriques. La mise en évidence des domaines ferroélectriques se fait grâce à la propriété de piézoélectricité du composé ferroélectrique. Elle consiste à appliquer une faible tension alternative (10 fois plus faible que la tension nécessaire pour retourner la polarisation) via la pointe métallique (Figure 34). Le champ électrique résultant induit une déformation de l'échantillon par effet piézoélectrique inverse. La nature de la réponse piézoélectrique (contraction ou extension) dépend du sens de la polarisation sous la pointe de l'AFM (Figure 34). Si la polarisation est du même signe que le champ électrique appliqué, il y aura contraction du domaine si la polarisation est au contraire de signe opposé, il y aura dilatation.

L'extraction de cette réponse piézoélectrique faible (1pm/V à 1000pm/V pour quelques matériaux ferroélectriques) est réalisée par des techniques de détection synchrone. L'application d'un potentiel alternatif résulte donc en une vibration piézoélectrique dont l'AFM détecte la phase et l'amplitude. La phase de la réponse renseigne sur le sens de la polarisation sous la pointe. L'amplitude de la réponse est proportionnelle à la projection du vecteur polarisation.

Dans le cas d'un composé ferroélectrique, la phase de la réponse piézoélectrique diffère de  $180^\circ$  entre les deux domaines opposés, alors que l'amplitude est constante dans toute la région balayée sauf au niveau des parois de domaines dans lesquelles l'amplitude s'annule.



*Figure 34 : Schéma du microscope à force atomique à réponse piézoélectrique permettant de mettre en évidence les domaines ferroélectriques. La figure montre le processus de lecture à l'aide d'une petite tension alternative des domaines ferroélectriques écrits préalablement à l'aide de la pointe PFM.*

## 2 - Ecriture et observation des domaines ferroélectriques de monocristaux de $\text{BiFeO}_3$ et $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$

Ce type de mesure locale de résolution nanoscopique est bien adapté pour des échantillons sous forme de couches minces.

Dans ce travail, nous avons montré qu'il est également possible d'utiliser ce type de mesure sur des monocristaux de surface parfaitement plane. Le caractère ferroélectrique de  $\text{BiFeO}_3$  et de  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  a été mis en évidence au microscope à force atomique à réponse piézoélectrique (S. Fusil, Unité Mixte CNRS-Thalès) sur des monocristaux de 40  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

### a - Préparation

La plaquette monocristalline a été préalablement polie pour que la surface étudiée soit plane et homogène et également pour amincir le cristal. En effet, le dispositif ne permet pas l'application d'une tension très élevée ( $U_{\text{max}} = 100\text{V}$ ). Plus l'épaisseur  $d$  du cristal sera petite, plus le champ électrique appliqué  $E_0$  sera élevé ( $E_0 = U/d$ ,  $U$  est la tension appliquée). Le but est d'atteindre la valeur du champ coercitif pour manipuler la polarisation.

Le polissage est effectué manuellement à l'aide d'un disque en feutre et d'une pâte diamantée (Mecaprex PRESI). Le cristal est collé sur un plot métallique (l'électrode inférieure) avec de la résine, une goutte de laque d'argent entre le cristal et le plot assure le contact électrique entre les deux éléments métalliques. Un premier polissage grossier est effectué au moyen d'une feuille de papier émeri (50 $\mu\text{m}$ ). Un polissage plus fin est effectué à l'aide de pâtes diamantées de granulométrie : 10  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$  puis 3  $\mu\text{m}$ .

### b - Observations sur un monocristal de $\text{BiFeO}_3$

Nous avons appliqué un champ électrique suivant la direction  $[010]_{\text{cub}}$  formant un angle de  $54^\circ$  avec la direction  $[111]_{\text{cub}}$  de la polarisation spontanée (Figure 35). La composante de la polarisation perpendiculaire au plan (010) est appelée composante hors du plan et notée  $P_{\text{HP}}$ . La composante de la polarisation dans le plan (010) est notée  $P_{\text{DP}}$ .

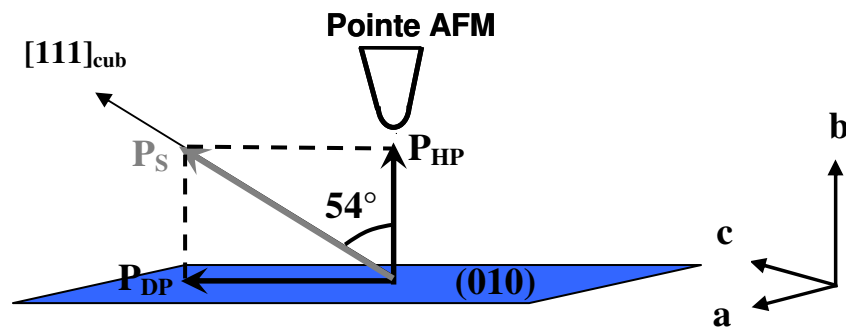


Figure 35 : Orientation de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué via la pointe PFM.

Plusieurs régions du cristal poli de  $\text{BiFeO}_3$  ont été analysées au PFM. Les résultats obtenus sur une région de  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$  sont présentés en figure 36-a. Des rayures de polissage sont visibles à l'échelle microscopique. En appliquant une tension continue via la pointe AFM, il est possible d'écrire des domaines ferroélectriques : les bandes de polarisation positives et négatives ( $0.5 \times 4 \mu\text{m}^2$ ) ont été écrites en appliquant une tension continue respectivement positive puis négative. Les bandes ainsi écrites sont ensuite scannées révélant les domaines ferroélectriques. Les domaines observables sur la figure 36-b sont révélés par l'image de phase de la réponse piézoélectrique. La projection de la polarisation hors du plan ( $P_{\text{HP}}$ ) induite par une tension positive est dans le même sens que la polarisation spontanée. Les domaines sont également visibles sur la figure 36-c en regardant l'image de l'amplitude de la réponse piézoélectrique. On notera que le contraste piézoélectrique apparaît indépendant de la topographie de l'échantillon puisque les rayures de polissage n'y apparaissent pas.

Le fait de pouvoir ainsi manipuler de façon réversible la structure de domaines permet de révéler le caractère ferroélectrique du composé.

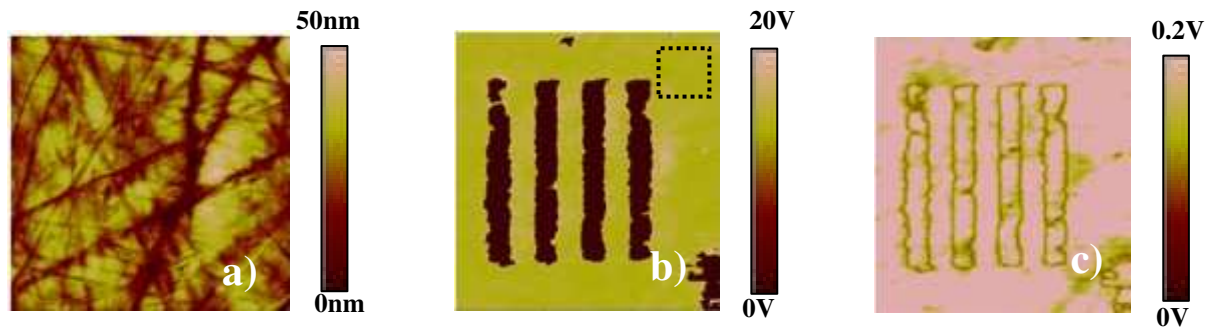


Figure 36 : Images PFM (zone balayée:  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ ) de la composante hors du plan de la polarisation d'un monocristal de  $\text{BiFeO}_3$  poli de dimensions  $0.75 \times 0.50 \times 0.04 \text{ mm}^3$ .

(a) Image topographique. Les rayures de polissage sont visibles à l'échelle microscopique.

(b) Image de phase de la réponse piézoélectrique après l'écriture de 4 domaines ferroélectriques ( $4 \times 0.5 \mu\text{m}$ ). La composante  $P_{\text{HP}}$  induite par une tension positive est dans le même sens que la polarisation spontanée. La zone en pointillés est étudiée ci-après.

(c) Image de l'amplitude de la réponse piézoélectrique. L'amplitude s'annule au niveau des parois de domaines.

Le changement du mode de vibration de la pointe (vertical ou horizontal) permet d'accéder à la projection de la polarisation hors du plan ( $P_{\text{HP}}$ ) et également à la projection de la polarisation dans le plan ( $P_{\text{DP}}$ ).

La composante  $P_{\text{HP}}$  de la réponse piézoélectrique est homogène sur la surface balayée correspondant à la zone délimitée par des pointillés sur la figure 36-b. Le cristal est entièrement saturé, du point de vue du sens de la polarisation (Figure 37-a).

Comme on peut le voir sur la figure 37-b, la composante  $P_{\text{DP}}$  présente deux niveaux de contraste à  $180^\circ$  l'un de l'autre vraisemblablement dus à la topographie de l'échantillon à l'échelle submicrométrique puisque la forme des deux zones contrastées est incompatible avec celle attendue pour des domaines ferroélectriques.

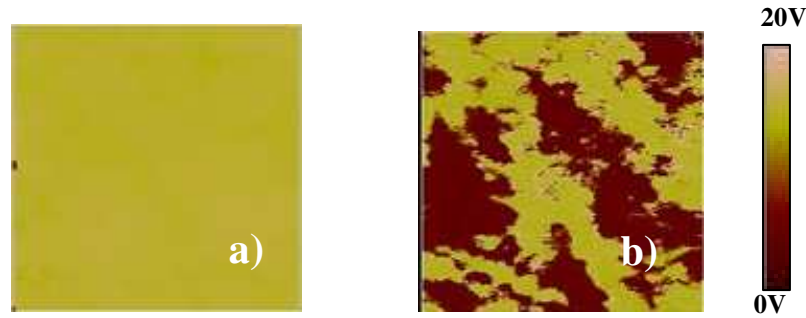


Figure 37 : Images PFM (la zone balayée est celle délimitée par des pointillés sur la figure 37b) de la composante hors du plan  $P_{HP}$  (a) et dans le plan  $P_{DP}$  (b) de la polarisation électrique d'un monocristal de  $\text{BiFeO}_3$  poli.

(a) L'image montre que la composante  $P_{HP}$  est homogène dans la région balayée de  $1 \mu\text{m}^2$   
 (b) Le contraste est dû à la topographie du cristal.

### c - Monocristal de $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$

Il existe peu de références sur les propriétés électriques du composé  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ , c'est pourquoi nous avons choisi d'approfondir l'étude de ce composé, très intéressante du point de vue magnétoélectrique puisqu'il a été mesuré sur monocristaux une faible polarisation électrique ( $P \sim 10^{-5} \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) induite par application du champ magnétique ( $H \sim 1,2\text{T}$ ) entre 4.2K et 77K<sup>38</sup>. Le but de cette étude au PFM a été de vérifier que la substitution du bismuth par le dysprosium dans le composé  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  conserve les propriétés de ferroélectricité à température ambiante observée dans  $\text{BiFeO}_3$ . Ceci ferait de  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  avec  $\text{BiFeO}_3$  un des rares composés ferroélectrique et magnétique à température ambiante. Le champ électrique est appliqué perpendiculairement au plan parallélépipédique du monocristal. Comme nous n'avons pas pu caractériser les monocristaux par diffraction des RX, nous ne connaissons pas l'orientation exacte des faces de la plaquette monocristalline. Il s'agit donc ici d'une étude uniquement qualitative pour mettre en évidence l'existence d'une polarisation spontanée au sein du composé  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ .

Après l'application d'une tension continue alternativement positive puis négative sur un monocristal de  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  poli de dimensions  $0.10 \times 0.09 \times 0.04 \text{ mm}^3$ , nous obtenons l'image PFM de la figure 38 (zone balayée:  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ ) faisant apparaître les quatre domaines ferroélectriques écrits.

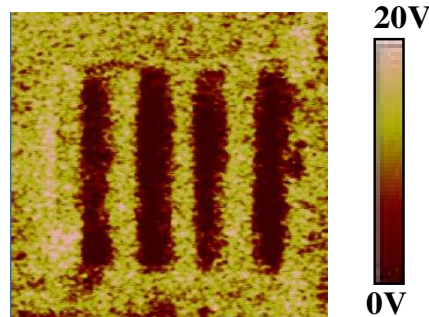


Figure 38 : Image de phase de la réponse piézoélectrique d'un monocristal de  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  après l'écriture de 4 domaines ferroélectriques ( $4 \times 0.5 \mu\text{m}$ ). La composante  $P_{HP}$  induite par une tension positive est dans le même sens que la polarisation spontanée.

Cette observation est une signature de la ferroélectricité de  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  à température ambiante. Cependant, si le champ électrique est suffisant pour écrire la première fois, il n'est pas suffisant pour réécrire. Le champ coercitif augmente donc après la première polarisation et nous ne pouvons pas mesurer de cycle d'hystérésis local avec ce dispositif. Le microscope PFM dont nous disposons ne nous permet pas d'appliquer des tensions supérieures à 100V, ce qui ne suffit pas pour ce composé à retourner la polarisation.

### 3 - Cycle d'hystérésis local de réponse piézoélectrique de monocristaux de $\text{BiFeO}_3$

#### a - Cycle d'hystérésis à réponse piézoélectrique

Un cycle d'hystérésis local en fonction de la tension appliquée a été mesuré à partir de la réponse piézoélectrique  $d_{33}$ . Le cycle caractéristique donnée en figure 39 atteste de la ferroélectricité à température ambiante de  $\text{BiFeO}_3$ . Le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  n'a pas été corrigé par l'effet de pointe. Cet effet doit être considéré dans un échantillon dont l'épaisseur n'est pas négligeable devant le rayon de courbure de la pointe (contrairement aux couches minces). Notons que l'asymétrie du cycle est due à la contribution électrostatique instrumentale, phénomène assez courant dans de tels dispositifs.

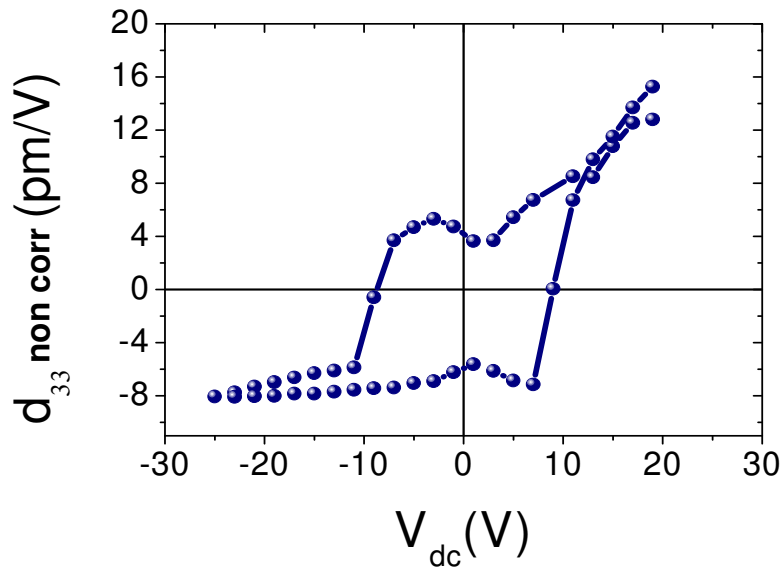


Figure 39 : Cycle d'hystérésis local de réponse piézoélectrique d'un monocristal de  $\text{BiFeO}_3$  de 40  $\mu\text{m}$  d'épaisseur : piézoélectrique  $d_{33}$  (non corrigé par l'effet de pointe) en fonction de la tension appliquée.

### b - Quelques formules utiles

Tout matériau ferroélectrique est aussi piézoélectrique, il en résulte une variation linéaire au premier ordre de la polarisation spontanée **P** en fonction de la contrainte mécanique appliquée **T** :

$$\delta \mathbf{P}_i = d_{ik} \cdot \mathbf{T}_k$$

où  $d_{ik}$  est le tenseur piézoélectrique lié à la contrainte (exprimée en C.N<sup>-1</sup> ou m.V<sup>-1</sup>).

L'indice  $i$  peut prendre la valeur de la direction  $x$ ,  $y$  ou  $z$ , l'indice  $k$  quant à lui peut prendre la valeur d'un plan  $xx$ ,  $yy$ ,  $zz$ ,  $yz$ ,  $zx$  ou  $xy$ .

Et réciproquement, la déformation induite **S** en fonction du champ électrique appliqué **E** est linéaire et fait intervenir le tenseur piézoélectrique  $d_{ik}$  :

$$S_i = d_{ik} \cdot E_k$$

Si le champ électrique est appliqué le long de l'axe  $c$  de la maille pseudo-cubique, cette dernière équation donne <sup>39</sup>:

$$\delta \ell / \ell = d_{33} \cdot E$$

où  $\ell$  est l'épaisseur de l'échantillon.

La composante de la polarisation électrique **P** le long de l'axe  $b$  peut être estimée à partir de la valeur de  $d_{33}$  obtenue expérimentalement en utilisant la formule <sup>40</sup> :

$$d_{33} = 2Q_{\text{eff}}\epsilon_0\epsilon P_{[010]}$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide,  $\epsilon$  est la permittivité relative et  $Q_{\text{eff}}$  est un coefficient d'électrostriction effectif.

Enfin, comme la polarisation spontanée  $P_s$  est le long de la direction  $[111]_{\text{cub}}$ , on en déduit la valeur de  $P$  le long de l'axe  $[010]_{\text{cub}}$  :

$$P_s = P_{[010]} / \cos(54^\circ) = \sqrt{3} P_{[010]}$$

### c - Effet de pointe

Comme on peut le voir sur la figure 40, le champ électrique appliqué  $E_{\text{app}}$  sur l'échantillon est en fait dû à un effet de pointe, car l'épaisseur du cristal  $\ell$  est non négligeable devant le rayon de courbure  $R$  de la pointe AFM. Lorsque le champ coercitif est atteint, le retournement de la polarisation se fait en deux étapes : il se forme quelques points de nucléation à l'intérieur desquels la polarisation est retournée puis il y a propagation des parois pour former un domaine plus large sur une distance  $\ell'$ .  $\delta \ell'$  est la petite déformation occasionnée par la tension  $V_{\text{ac}}$  appliquée pour balayer l'image.

Le champ électrique au contact de la pointe en fonction de la tension appliquée  $V$  et du rayon de courbure de la pointe  $R$  est donné par :

$$E_{\text{app}} = V / 6R$$

Le champ électrique  $E$  dans l'épaisseur de l'échantillon décroît très vite en fonction de la distance  $d$  à la surface :

$$E(d) \propto 1 / d^2$$

On peut estimer que si :

- $\ell \gg 6R$  ( $\ell \gg 600\text{nm}$ ) : un effet de pointe agit
- $\ell \ll 6R$  ( $\ell \ll 600\text{nm}$ ) : il n'y a pas d'effet de pointe

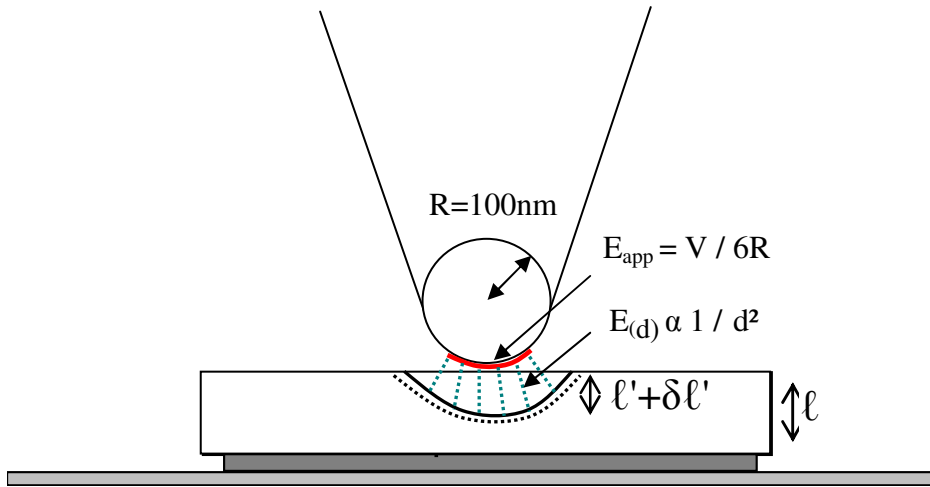


Figure 40 : Effet de pointe à la surface d'un échantillon dont l'épaisseur est non négligeable devant le rayon de courbure  $R$  de la pointe AFM.

Dans ces conditions, il nous est difficile de déterminer une valeur du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  ( $\delta\ell = d_{33}V$ ) corrigée par l'effet de pointe. En effet, l'épaisseur  $\ell'$  sur laquelle la polarisation est retournée est difficile à estimer. Cependant, à partir de la valeur du coefficient  $d_{33}$  mesuré sur les couches minces ( $d_{33} = 50\text{-}60\text{ pm/V}$ )<sup>36</sup>, il est possible d'estimer la valeur de  $\ell'$  :  $\ell' \sim 100\text{ nm}$ . Nous pouvons également donner une estimation du champ coercitif ( $E_c = V_{\text{dc}}/6R$ ) de l'ordre de quelques dizaines de  $\text{kV/cm}$ .

#### 4 - Conclusion

Cette étude au microscope à piézoréponse sur monocristaux nous a permis de mettre en évidence la ferroélectricité à température ambiante du composé  $\text{BiFeO}_3$  et également du composé  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ . Nous avons ainsi montré que l'ajout de dysprosium conserve les propriétés de ferroélectricité du composé  $\text{BiFeO}_3$ .



#### IV - Mesure macroscopique des courants de charge de monocristaux de $\text{BiFeO}_3$

Nous avons effectué des mesures de cycles d'hystérésis de polarisation électrique en fonction du champ électrique appliqué (cycles  $P(E)$ ) sur des monocristaux de  $\text{BiFeO}_3$  millimétriques. Nous avons sélectionné au microscope optique en lumière polarisée des monocristaux initialement monodomaines polaires.

##### 1 - Principe de la mesure

La méthode "macroscopique" standard que nous avons utilisée consiste à mesurer le courant qui circule dans un simple circuit résistif en fonction de la tension appliquée à l'échantillon mis sous la forme d'un condensateur. Cette courbe caractéristique est appelée courbe  $I(V)$ . Le moindre changement de la polarisation de l'échantillon induit un transfert de charges qui peut être mesuré à l'aide d'un picoampèremètre. Ce courant  $I$  (en A) est aussi la dérivée de la charge  $Q$  (en C) par rapport au temps  $t$  (s) :

$$I = dQ/dt$$

En intégrant le courant par rapport au temps, on accède à la valeur de la charge  $Q$  et par conséquent à la polarisation spontanée  $P_s$  (en  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) de l'échantillon de surface  $S$  ( $\text{cm}^2$ ):

$$P_s = Q / S$$

Expérimentalement, nous mesurons le courant  $I$ , qui se décompose en un faible courant parasite de fuite (dû au fait que l'échantillon possède une résistance finie) et un pic de courant de charges (dû au retournement brutal de la polarisation lorsque le champ coercitif est atteint). En mesurant le courant  $I$ , nous avons accès à la dérivée du cycle d'hystérésis.

##### a - Schéma du montage

L'impédance réelle de l'échantillon se décompose en une résistance finie  $R_e$  et une capacité  $C_e$  (Figure 41). Cependant, nous effectuons un balayage en tension suffisamment lent pour négliger tout effet capacitif. L'échantillon est donc caractérisé par une polarisation spontanée  $P_s$  et une résistance finie  $R_e$ .

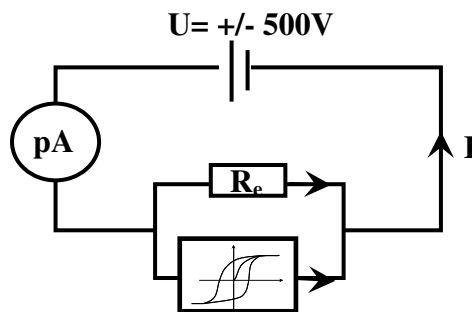


Figure 41 : Méthode "macroscopique" standard utilisée pour mesurer le courant qui circule dans un simple circuit résistif en fonction de la tension appliquée à l'échantillon mis sous la forme d'un condensateur.

### Application des électrodes

Les monocristaux plaquettaires sont idéaux pour effectuer des mesures électriques. En effet, la tension appliquée ( $U_{\text{max}} = \pm 500 \text{ V}$ ) dans l'épaisseur  $d$  du cristal ( $d_{\text{max}} = 40 \mu\text{m}$ ), nous permet d'atteindre des champs électriques élevés ( $E=U/d$ ,  $E_{\text{max}} \sim 125 \text{ kV/cm}$ ). Ce champ électrique est suffisant pour observer un cycle d'hystérésis électrique bien saturé.

Pour appliquer la tension, nous avons déposé deux fines couches de résine époxy à l'argent (Du Pont de Nemours 6838) polymérisée à  $200^\circ\text{C}$  sur les deux faces de la plaquette monocristalline. Nous avons veillé à laisser les bords de la plaquette vierge pour éviter tout court-circuit et claquage électrique dans l'air. Afin de relier les électrodes à la source de tension, nous avons utilisé du fil de cuivre de  $25 \mu\text{m}$  d'épaisseur.

Dans ces conditions, le champ électrique est appliqué dans la direction  $[010]_{\text{cub}}$  perpendiculairement au plan de la plaquette  $(010)_{\text{cub}}$  (de même que dans le dispositif PFM). Pour mesurer le courant en fonction de la tension appliquée (courbe  $I(V)$ ) nous avons utilisé un picoampèremètre Keithley servant également de source de tension.

## 2 - Premiers cycles de polarisation à température ambiante

Comme on peut le voir sur la figure 42, le signal brut est composé d'une ligne de base représentant la mesure des courants de fuite, à laquelle se superpose deux pics de courant l'un positif, l'autre négatif, qui sont dus au mouvement des charges à travers le circuit lorsque la polarisation de l'échantillon se retourne.

On peut constater que la résistivité de l'échantillon est très élevée ( $\rho(300\text{K}, 100\text{V}) \sim 6.10^{10} \Omega.\text{cm}$ ), ce qui nous permet d'observer un cycle de polarisation bien saturé à température ambiante.

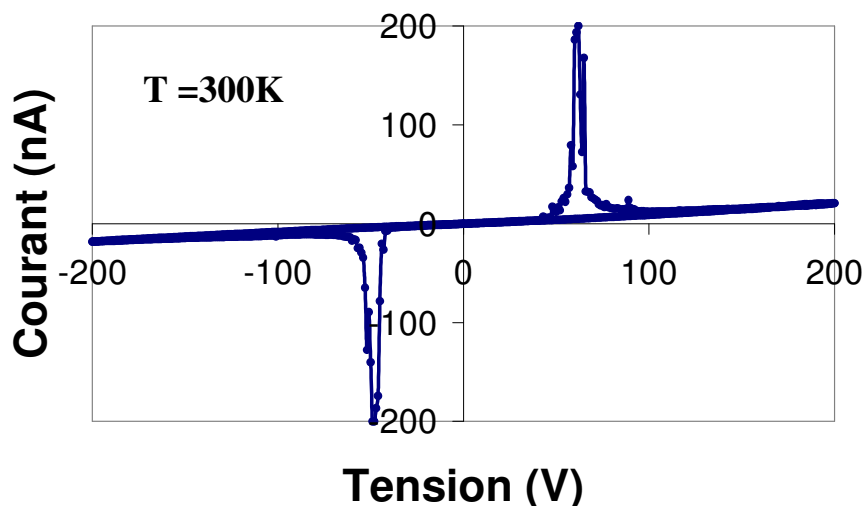


Figure 42 : Mesure du courant de charge en fonction de la tension appliquée à température ambiante sur un monocristal de  $\text{BiFeO}_3$  de  $40 \mu\text{m}$  d'épaisseur.

Nous avons également pu observer que si le champ électrique est appliqué dans le même sens que la polarisation spontanée, aucun pic de courant n'est mesuré lorsque l'on augmente la tension, la mesure est uniquement celle des courants de fuites. Lorsque la tension est diminuée, la courbe "retour" se superpose parfaitement à la courbe "aller" ce qui nous permet de vérifier que les courants de fuites sont constants au cours d'un demi-cycle. Cette observation nous permet également de confirmer que les échantillons sont monodomaines polaires. En effet, quand la polarité de la tension appliquée est inversée, nous observons un pic abrupt de courant dû au retournement de la polarisation de l'unique domaine présent. La figure 43 illustre ce phénomène à 77K. A cette température, les courants de fuites sont quasiment nuls.

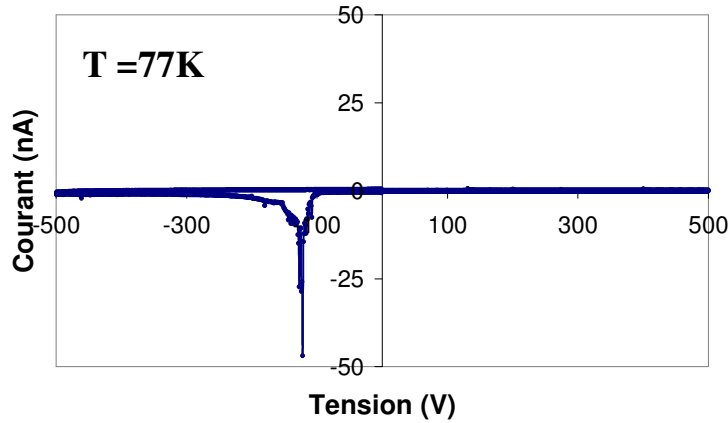


Figure 43 : Mesure du courant de charge en fonction de la tension appliquée à 77K montrant que lors du premier demi-cycle (en tension positive), le champ électrique est appliqué dans le même sens que la polarisation spontanée.

Pour certains échantillons diélectriques, la variation du courant en fonction de la tension appliquée ne suit pas une loi d'Ohm. La résistance de l'échantillon n'est donc pas constante mais suit une loi en  $V^3$  avec la tension appliquée. Pour extraire la valeur des courants de charges du signal brut, nous avons choisi de soustraire à chaque courbe "aller", la courbe "retour" correspondante, représentant uniquement les courants de fuites. En intégrant le signal par rapport au temps, il est possible de reconstituer le cycle d'hystérésis électrique comme on peut le voir sur la figure 44.

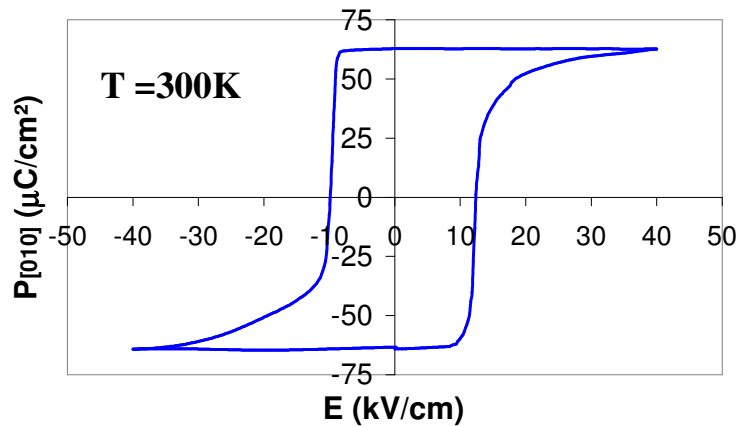


Figure 44 : Cycle d'hystérésis de polarisation électrique à température ambiante en fonction du champ électrique appliqué  $P(E)$  sur un monocristal de  $\text{BiFeO}_3$  de  $40\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Le champ coercitif ainsi que la valeur de la polarisation électrique dans la direction du champ électrique appliqué peuvent être lus sur le cycle de la figure 44. Dans les monocristaux de BiFeO<sub>3</sub> mesurés, nous trouvons à température ambiante une polarisation spontanée  $P_{[010]}$  de 60  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  et un champ coercitif de 12 kV/cm.

On en déduit la valeur de la polarisation spontanée le long de l'axe  $[111]_{\text{cub}}$  en considérant :

$$P_s = P_{[010]} / \cos(54^\circ)$$

La polarisation spontanée  $P_s$  le long de la direction  $[111]_{\text{cub}}$  atteint donc plus de 100  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  à température ambiante. Ce résultat démontre clairement que la polarisation intrinsèque de BiFeO<sub>3</sub> est très proche de la valeur calculée théoriquement et du même ordre de grandeur que celle obtenue sur les couches minces.

### 3 - Evolution des paramètres après plusieurs cycles

Il est bien connu que le cyclage en champs électriques dans des matériaux piézoélectriques induisent des tensions mécaniques et conduisent à leur dégradation<sup>41, 42, 43</sup>. Par conséquent, la reproductibilité des cycles électriques dans un matériau ferroélectrique est réduite. On parle de "fatigue" au sens électrique.

Dans ce paragraphe, nous montrons l'évolution des cycles d'hystérésis électrique sous l'application de champs électriques alternés afin d'étudier la reproductibilité des cycles et de vérifier si une "fatigue" électrique existe dans ce matériau. Toutes les mesures sont faites à température ambiante sur un monocristal de BiFeO<sub>3</sub> monodomaine polaire de 40  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Dans le cas des monocristaux de BiFeO<sub>3</sub>, nous avons observé une modification de la forme des cycles d'hystérésis  $P(E)$  qui se manifestent par un écrasement et un élargissement des courbes  $I(V)$  (Figure 45). Les courants de fuite augmentent très légèrement du côté des tensions positives. Le champ coercitif tend à augmenter régulièrement à chaque cycle successif.

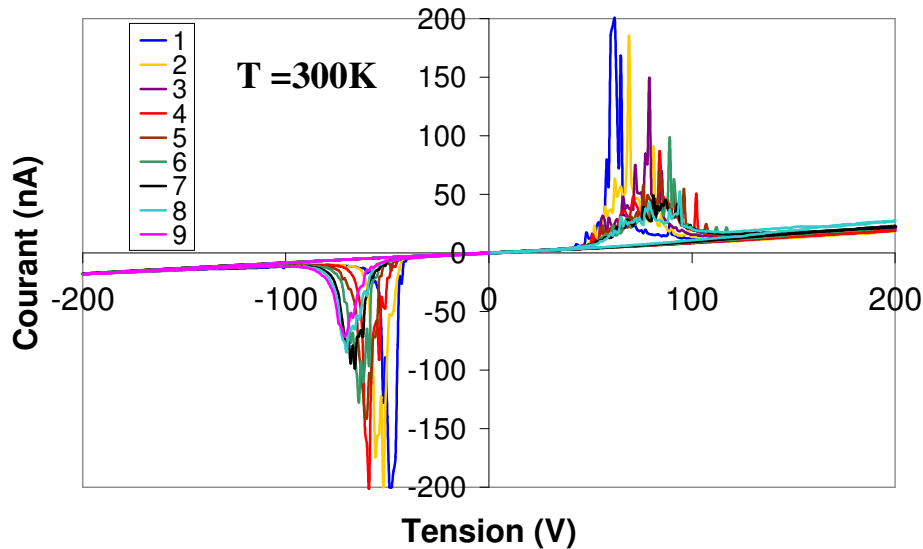


Figure 45 : Modification graduelle de la courbe  $I(V)$  au cours du cyclage électrique. Les mesures sont faites à température ambiante sur un monocristal de BiFeO<sub>3</sub> de 40  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Lorsque l'on intègre le signal par rapport au temps, on peut observer l'évolution sur les cycles d'hystérésis électriques. La figure 46 montre la modification graduelle des cycles  $P(E)$  au cours du cyclage électrique : les cycles deviennent de moins en moins carrés et les paramètres affectés sont le champ coercitif, le champ de saturation ainsi que la polarisation spontanée.

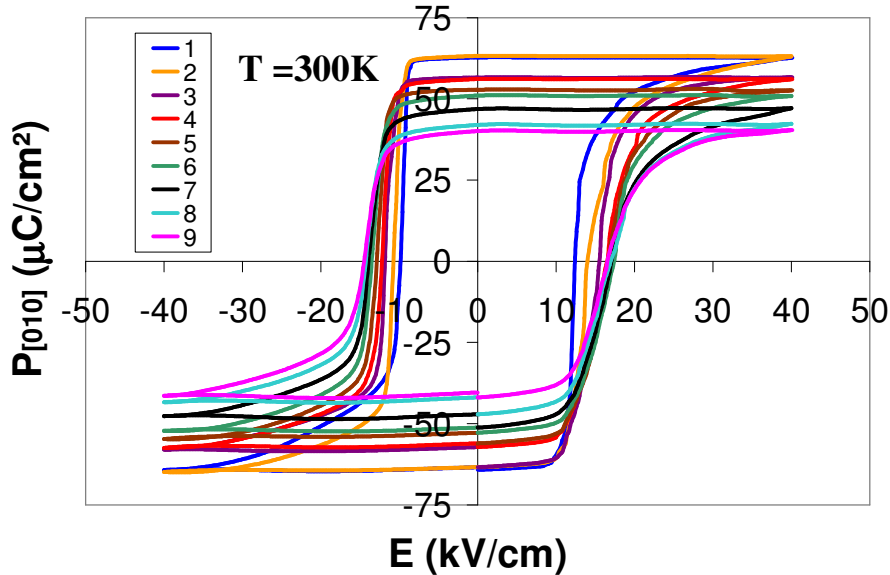


Figure 46 : Modification graduelle des cycles d'hystérésis  $P(E)$  au cours du cyclage électrique. Les mesures sont faites à température ambiante sur un monocristal de  $\text{BiFeO}_3$  de  $40\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Cette fatigue électrique peut être interprétée en considérant la formation de plusieurs domaines ferroélastiques lors du retournement à  $71^\circ$  et  $109^\circ$  de la polarisation. Nous avons évoqué ce problème au paragraphe I-3. Compte-tenu de la direction selon laquelle le champ électrique est appliqué (c'est-à-dire perpendiculairement à la face  $(010)_{\text{cub}}$ ), lorsque celui est alternativement inversé, les huit orientations de la polarisation (le long des diagonales  $[111]_{\text{cub}}$ ) deviennent équivalentes. Par conséquent, plus la polarité du champ électrique est inversée, plus le cristal adopte une configuration polydomaine avec huit types de domaines ferroélastiques possibles, dont certains parois sont mécaniquement incompatibles.

La formation de ces domaines ferroélastiques à partir d'un monocristal monodomaine vient très certainement de la nature des électrodes qui induisent des contraintes mécaniques à la surface du cristal. En effet, les électrodes à base de résine époxy à l'argent sont très rigides après recuit et induisent des tensions lors de l'application du champ. Cependant, nous avons opté pour ce type d'électrodes car elles résistent à l'application de fortes tensions et également aux variations de température.

L'observation au microscope optique et au microscope électronique à balayage a permis de montrer la formation de ces domaines ferroélastiques sous champ électrique et également la formation de microcraquelures qui dégradent de manière irréversible le matériau et accentuent le phénomène de fatigue (Figure 22 du Chapitre 3). Les microcraquelures se forment lorsque le cristal ne parvient pas à accommoder les tensions engendrées par la formation de plusieurs domaines ferroélastiques de parois mécaniquement incompatibles.

Lorsque le cristal devient polydomaine et que des microfissures se forment, les parois de domaines ne se propagent plus de manière parallèle sur la totalité du cristal. Par conséquent, le champ de saturation augmente ainsi que le champ coercitif. Ils correspondent à des tensions pour lesquelles les courants de fuite deviennent plus élevés et induisent un échauffement par effet Joule. Sur l'ensemble des mesures électriques que nous avons effectué sur les monocristaux de  $\text{BiFeO}_3$  de  $40\mu\text{m}$  d'épaisseur, nous avons estimé que le courant critique pour il apparaît un échauffement par effet Joule est de l'ordre de  $40\text{nA}$ . Il devient alors plus difficile de saturer l'échantillon et la polarisation spontanée décroît (Figure 47).

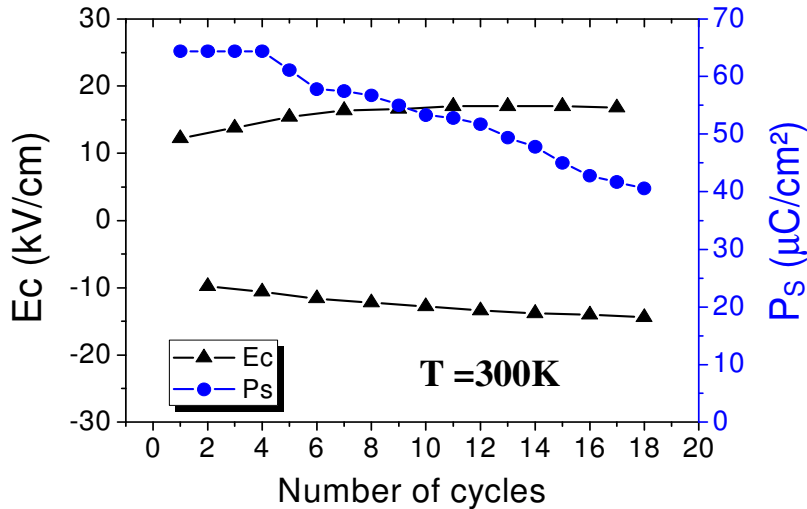


Figure 47 : Diminution de la polarisation spontanée et augmentation du champ coercitif lors du cyclage électrique à température ambiante. Ce phénomène est dû à la fatigue électrique du matériau qui adopte une configuration ferroélastique/ferroélectrique polydomaine.

#### 4 - Conclusion

Les monocristaux synthétisés par la méthode des flux nous ont permis d'obtenir une valeur de la polarisation électrique aussi élevée que celle prévue théoriquement par des calculs de densité électronique<sup>12</sup> ( $P_s \sim 100\mu\text{C}.\text{cm}^2$ ) et de l'ordre de grandeur que celle mesurée dans les couches minces ( $P_s \sim 60\mu\text{C}.\text{cm}^2$ )<sup>36</sup>. Jusqu'alors, les valeurs élevées de la polarisation spontanée reportées dans les couches minces étaient attribuées à la distorsion structurale liée à la contrainte imposée par le substrat (en général  $\text{SrTiO}_3$ ). Nous montrons dans ce travail que la valeur élevée de la polarisation mesurée sur les couches minces est en fait une propriété intrinsèque à la phase  $\text{BiFeO}_3$  et que cette valeur peut également être mesurée sur des monocristaux de très bonne qualité et de haute résistivité.

## Bibliographie

- <sup>1</sup> J. R. Teague, R. Gerson, W.J. James, Solid State Comm., **8**, 1073 (1970)
- <sup>2</sup> R.T. Smith, G.D. Achenbach, R. Gerson, W.J. James, J. Appl. Phys. **39** N°1, 70 (1968)
- <sup>3</sup> V.V. Shvartsman, W. Kleemann, R. Haumont, J. Kreisel, Applied Physics Letters, **90**, 172115 (2007)
- <sup>4</sup> Y. P. Wang, G.L. Yuan, X.Y. Chen, J.-M. Liu, Z.G. Liu, J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 2019 (2006)
- <sup>5</sup> A. K. Pradhan, K. Zhang, D. Hunter, J.B. Dadson, G.B. Loutts, P. Bhattacharya, R. Katiyar, J. Zhang, D. J. Sellmer, U. N. Roy, Y. Cui, A. Burger, J. Appl. Phys. **97**, 093903 (2005)
- <sup>6</sup> S.T. Zhang, M.H. Lu, D. Wu, Y.F. Chen, N.B. Ming, Appl. Phys. Lett., **87**, 262907 (2005)
- <sup>7</sup> D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J.F. Marucco, S. Fusil, Physical Review B, **76**, 024116 (2007)
- <sup>8</sup> D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, Applied Physics Letters, **91**, N°2, 022907 (2007)
- <sup>9</sup> M. Cazayous, D. Malka, D. Lebeugle, D. Colson, Applied Physics Letters, **91**, 071910 (2007)
- <sup>10</sup> F. Kubel, H. Schmid, Acta Crystallographica B, **46**, 698 (1990)
- <sup>11</sup> G.A. Slack, Journal of Applied Physics, **31** N°9, 1571 (1960)
- <sup>12</sup> J.B. Neaton, C. Ederer, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, Physical Review B **71**, 014113 (2005)
- <sup>13</sup> K. Aizu, Physical Review B, **2**, N°3, 754 (1970)
- <sup>14</sup> F.Jona and G. Shirane, Ferroelectric Crystals, Pergamon Press (1962)
- <sup>15</sup> J.-P. Rivera and H. Schmid, Ferroelectrics **204**, 23 (1997)
- <sup>16</sup> J.A. Hooton, W.J. Merz, Physical Review, **98**, 409 (1955)
- <sup>17</sup> F. Kubel, H. Schmid, Journal of Crystal Growth, **129**, 515 (1993)
- <sup>18</sup> H. Schmid, Physica Status Solidi, **37**, 209 (1970)
- <sup>19</sup> H. Schmid, E. Bukhardt, E. Walker, W. Brixel, M. Clin, J.P. Rivera, J.L. Jorda, M. François, K. Yvon, Zeitschrift für Physik B – Condensed Matter, **72**, 305 (1988)
- <sup>20</sup> L.A. Petermann, H. Schmid, Revue de Physique Appliquée, **11**, 449 (1976)
- <sup>21</sup> C. Tabares-Munoz, PhD thesis, N°2191, Université de Genève (1986)
- <sup>22</sup> M.K. Singh, S. Ryu, H.M. Jang, Physical Review B, **72**, 132101 (2005)
- <sup>23</sup> M.K. Singh, H.M. Jang, S. Ryu, m-H Jo, Applied Physics Letters, **88**, 042907 (2006)
- <sup>24</sup> R. Palai, R.S. Katiyar, J.F. Scott, cond-mat/0705.2883 (2007)
- <sup>25</sup> H. Béa, M. Bibès, S. Petit, J. Kreisel, A. Barthélémy, Philosophical Magazine Letters, **87**, N°3-4, 165 (2007)
- <sup>26</sup> R. Haumont, J. Kreisel, P. Bouvier, F. Hippert, Physical Review B, **73**, 131101 (2006)
- <sup>27</sup> C.W. Bark, S. Ryu, Y.M. Koo, H. M Yang, H.S. Youn, Applied Physics Letters, **90**, 022902 (2007)
- <sup>28</sup> M. Cazayous, PhD thesis, Université Paul Sabatier de Toulouse (2002)
- <sup>29</sup> S.P.S. Porto, J.A. Giordmaine, T.C. Damen, Phys. Rev., **147**, N°2, 608 (1966)
- <sup>30</sup> M.J. Massey, U. Baier, R. Merlin, W.H. Weber, Physical Review B, **41**, 7822 (1989)
- <sup>31</sup> W. Zhong, R.D. King-Smith, D. Vanderbilt, Physical Review Letters, **72**, 3618, (1994)
- <sup>32</sup> P. Hermet, M. Goffinet, J. Kreisel, Ph. Gosez, Physical Review B, **75**, 220102(R) (2007)
- <sup>33</sup> R.J. Briggs, A.K. Ramdas, Physical Review B, **16**, 3815 (1977)
- <sup>34</sup> Y. Sakaida, K. Tanaka, K. Shirakihara, Materials Science Research International, **6**, 295 (2000)



- <sup>35</sup> F. Felten, G.A. Schneider, J. Munos Saldana, S.V. Kalinin, *Journal of Applied Physics*, **96**, 563 (2004)
- <sup>36</sup> J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, *Science*, **299**, 1719 (2003)
- <sup>37</sup> X. Wu, D. Vanderbilt, D.R. Hamann, *Physical Review B*, **72**, 035105 (2005)
- <sup>38</sup> V.A. Murashov, D.N. Rakov, V.M. Ionov, I.S. Dubenko, Y.V. Titov, *Ferroelectrics*, **162**, 11 (1994)
- <sup>39</sup> Patrycja Paruch, PhD thesis, Université de Genève (2003)
- <sup>40</sup> A.L. Kholkin, K.G. Brooks, N. Setter, *Applied Physics Letters*, **71**, 2044 (1997)
- <sup>41</sup> J. Shieh, J. E. Huber, N. A. Fleck, *Journal of The European Ceramic Society* **26**, 95 (2006)
- <sup>42</sup> C.S. Lynch, L. Chen, W. Yang, Z. Suo, R.M. McMeeking, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* **6** N°2, 191 (1995)
- <sup>43</sup> H. Cao, A.G. Evans, *Journal of the American Ceramic Society* **77** N°7, 1783 (1994)



## Chapitre 4

### Propriétés magnétiques des composés $\text{BiFeO}_3$ et $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$

Dans cette partie, je décrirai les structures magnétiques des composés  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ . La structure magnétique de  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  a été mise en évidence par diffraction des neutrons sur poudre, celle de  $\text{BiFeO}_3$  a été déterminée par diffraction des neutrons sur poudre par I. Sosnowska, l'étude sur monocristal que nous avons menée pour confirmer cette structure sera présentée dans le chapitre 5.

J'exposerai également les résultats de nos mesures magnétiques macroscopiques au magnétomètre SQUID et locales par spectroscopie Mössbauer, effectuées sur les deux composés sous forme polycristalline. Les résultats obtenus sur le composé  $\text{BiFeO}_3$  a fait l'objet d'une publication<sup>1</sup>.

#### I - Propriétés magnétiques de $\text{BiFeO}_3$

##### 1 - Structure magnétique cycloïdale

La structure magnétique de  $\text{BiFeO}_3$  a été mise en évidence par diffraction des neutrons sur poudre par I. Sosnowska et al<sup>2</sup>. Il s'agit d'une structure antiferromagnétique de type G avec une organisation en spirale cycloïdale des moments magnétiques du  $\text{Fe}^{3+}$  (Figure 1). La cycloïde est décrite par le vecteur de propagation  $\mathbf{q}$  dirigé suivant une des trois directions équivalentes dans la symétrie hexagonale  $[110]$ ,  $[2-10]$  et  $[1-20]$  et contenu respectivement dans les plans de rotation  $(1-10)$ ,  $(120)$  et  $(210)$ . Il s'agit d'un ordre magnétique incommensurable, c'est-à-dire que sa période (de longueur  $640 \text{ \AA}$ ) est incommensurable avec la maille cristalline.

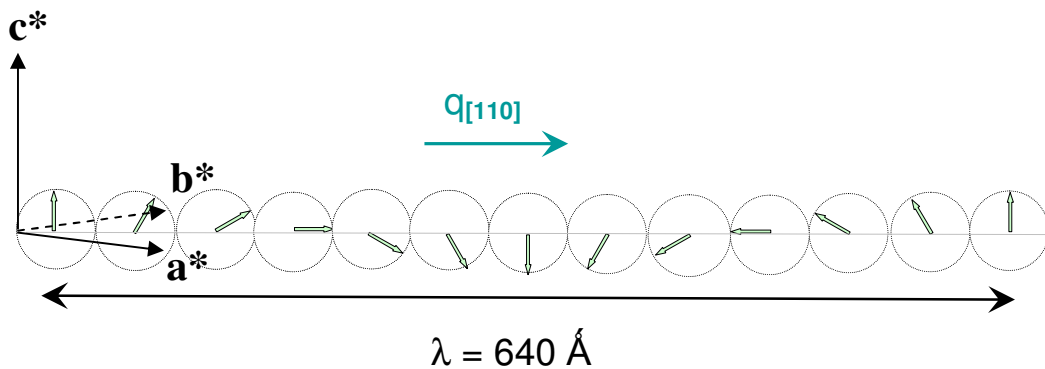


Figure 1 : Représentation schématisée de la structure antiferromagnétique de  $\text{BiFeO}_3$  sur laquelle on peut voir un sous-réseau AF organisé le long de la spirale cycloïdale. Dans cette représentation, le vecteur  $\mathbf{q}$  est dirigé suivant  $[110]$  et le plan de rotation est  $(1-10)$ .

## 2 - Principe du magnétomètre SQUID

Dans un magnétomètre à SQUID (ou interféromètre quantique supraconducteur), le champ magnétique est produit par une bobine supraconductrice et peut varier de quelques Gauss à 5,5 T. Les mesures sont effectuées par arrachement : l'échantillon, fixé au bout d'une canne mobile, est soumis à un déplacement vertical à travers les bobines de détection, qui produit une variation de flux magnétique dans ces bobines.

Si  $\mu$  est le moment magnétique à mesurer, on peut montrer que le flux  $\Phi(z) = G(z) \cdot \mu$ , où  $G(z)$  est une fonction dépendant de la géométrie des bobines. La variation de flux est mesurée par le SQUID qui la convertit en variation de tension.

La sensibilité du magnétomètre est très élevée et permet de mesurer des aimantations aussi faibles que  $10^{-9} \text{ A.m}^2$  ; la gamme de températures de mesure s'étend de 2,5 à 300K.

## 3 - Courbes d'aimantation à 300 K sur une poudre de $\text{BiFeO}_3$

Nous avons mesuré à température ambiante ( $T < T_N$ ) l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué d'une poudre de  $\text{BiFeO}_3$  à l'aide du magnétomètre SQUID du service (Cryogenics). La courbe d'aimantation présentée sur la figure 2 montre une variation linéaire en fonction du champ magnétique, caractéristique d'un arrangement antiferromagnétique des moments magnétiques du  $\text{Fe}^{3+}$ . Le coefficient directeur de cette droite donne la susceptibilité antiferromagnétique (AF) molaire  $\chi_{\text{AF}} = 3.59 \cdot 10^{-3} \text{ emu/mol}$ .

Il est possible de comparer cette valeur avec la susceptibilité antiferromagnétique à 0K calculée dans l'approximation du champ moléculaire :

$$\chi_{\perp} = M_0 / H_E \text{ avec } M_0 = (N/2) \cdot m(\text{Fe}^{3+})$$

où  $M_0$  est l'aimantation d'un sous-réseau,  $H_E$  est le champ d'échange dû aux interactions avec les premiers voisins,  $N_A$  est le nombre d'atome de fer dans une mole et  $m(\text{Fe}^{3+})$  vaut  $5\mu_B$ , où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr.

Dans la phase ordonnée antiferromagnétique, la relation entre la température de Néel  $T_N$  et le champ d'échange  $H_E$  est la suivante :

$$k_B \cdot T_N = (1/3) \cdot g \cdot (S+1) \cdot \mu_B \cdot H_E$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T_N$  vaut 643K,  $g \approx 2$  est le rapport gyromagnétique, et  $S=5/2$  est le spin électronique du  $\text{Fe}^{3+}$ .

A cause de l'anisotropie, les moments magnétiques dans un composé AF restent bloqués (ou presque) sur leurs axes, nous devons donc tenir compte de la relation suivante :

$$\chi_{\text{AF}} = (2/3) \chi_{\perp}$$

En appliquant ces égalités à  $\text{BiFeO}_3$ , nous obtenons la valeur théorique de la susceptibilité antiferromagnétique :

$$\chi_{\text{AF}}^{\text{THEO.}} \approx 3.40 \cdot 10^{-3} \text{ emu/mol}$$

Ce résultat est très proche de la valeur mesurée.

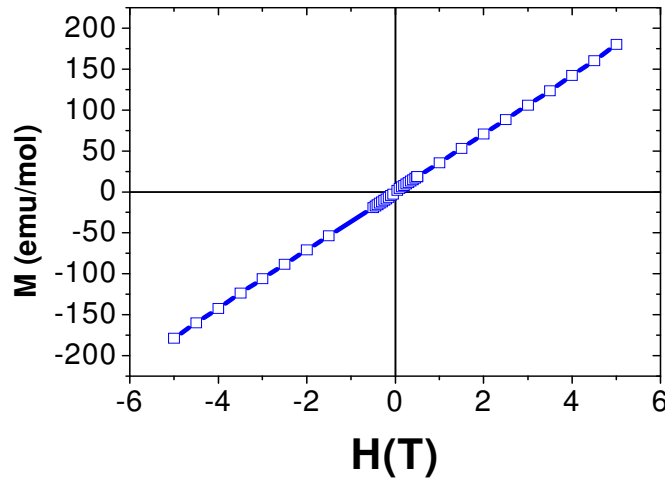


Figure 2 : Courbe d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué d'une poudre de  $\text{BiFeO}_3$  à température ambiante.

#### 4 - Courbes d'aimantation à 300 K sur un monocristal de $\text{BiFeO}_3$

Les courbes d'aimantation sur des monocristaux de  $\text{BiFeO}_3$  ont été effectuées à l'aide du magnétomètre SQUID (Quantum Design) du Laboratoire de Physique du Solide à l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de Paris (ESPCI).

Les courbes d'aimantation  $M(H)$  pour différentes températures (2, 5, 100, 200, 300, 400 K) d'un monocristal de  $\text{BiFeO}_3$  extraits mécaniquement et non lavés à l'acide nitrique sont présentées sur la figure 3. A 2 et 5K, nous observons une contribution extrinsèque à  $\text{BiFeO}_3$  qui se manifeste par une courbure superposée à la dépendance linéaire de l'aimantation en fonction du champ magnétique.

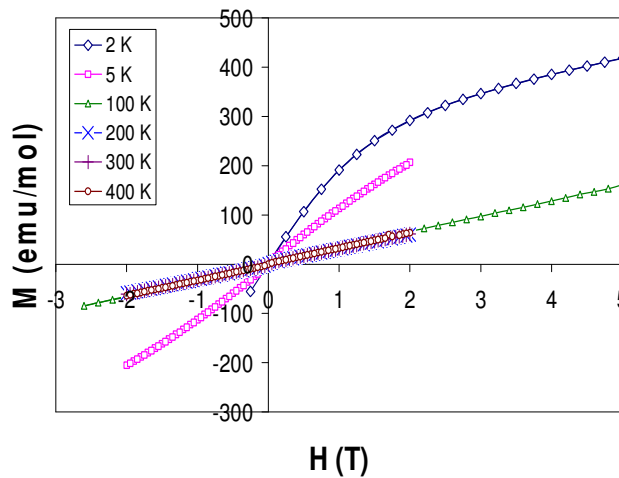


Figure 3 : Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué d'un monocristal de  $\text{BiFeO}_3$  non lavé pour différentes températures. Le champ magnétique est appliqué dans le plan de la plaquette correspondant au plan  $(010)_{\text{cub}}$ .

Les courbes d'aimantation  $M(T)$  sous un champ magnétique appliqué de 1T d'un monocristal non lavé et d'un monocristal lavé à l'acide nitrique sont présentées sur la figure 4. L'aimantation est constante à haute température, caractéristique d'un composé antiferromagnétique. On observe une courbure vers le haut en dessous de 30K pour l'échantillon non lavé et en dessous de 10K pour l'échantillon lavé.

Pour le cristal non lavé, les courbes d'aimantation  $M(H)$  non linéaire à 2 et 5K et  $M(T)$  non linéaire en dessous de 30K peuvent être interprétées respectivement par une loi de Brillouin et une loi de Curie dues à la présence d'ions paramagnétiques  $\text{Fe}^{3+}$  en quantité approximative de 1% molaire. Ces ions  $\text{Fe}^{3+}$  appartiennent très probablement à la phase  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  qui se forme à partir de l'excès de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  utilisé pour la croissance cristalline. Cette phase d'impureté représente environ 16% massique de la masse totale de l'échantillon mesuré. Le lavage à l'acide nitrique réduit nettement la quantité de cette phase d'impureté à 6% massique comme on peut le voir sur la figure 4.

Ceci prouve d'une part que le lavage à l'acide nitrique est efficace pour enlever la phase d'impureté  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  et d'autre part que le ferromagnétisme faible rapporté dans la référence 3 sur des échantillons polycristallins de  $\text{BiFeO}_3$  est en fait dû à la présence de l'impureté  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ .

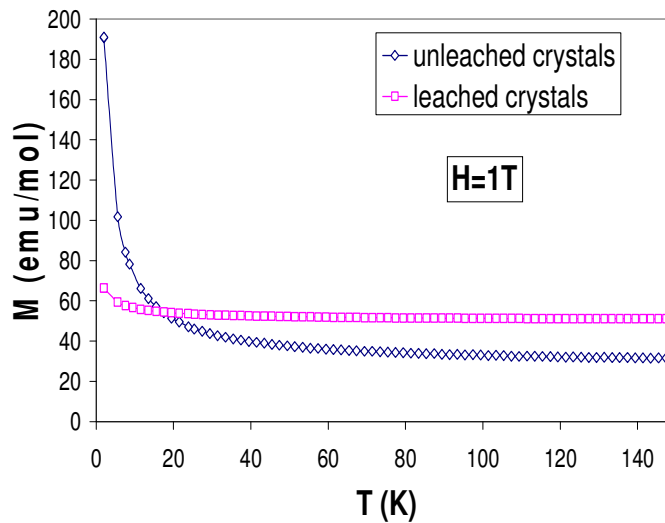


Figure 4 : Courbes d'aimantation en fonction de la température sous un champ magnétique de 1T d'un monocristal non lavé (points bleus) et d'un monocristal lavé (points rouges) de  $\text{BiFeO}_3$ .

## 5 - Conclusion

Nos mesures montrent que  $\text{BiFeO}_3$  est un composé antiferromagnétique compensé c'est-à-dire sans présence de ferromagnétisme faible, contrairement à ce qui a été rapporté dans des échantillons polycristallins ou des couches minces.

## II - Propriétés magnétiques de $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$

Le composé  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  est une solution solide des systèmes  $\text{BiFeO}_3$ , qui présente une structure antiferromagnétique avec une composante cycloïdale, et  $\text{DyFeO}_3$  qui présente une structure antiferromagnétique classique. Il est prévu que la substitution du Bi par le Dy (ou par tout autre terre rare) supprime la cycloïde<sup>4, 5</sup>, il devient alors possible de mesurer une valeur du moment ferromagnétique non moyenné par la cycloïde. A basse température, les composés  $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$  (où R est une terre rare) ont des propriétés magnétiques majoritairement dues à la présence de la terre rare; cependant la forte anisotropie de celle-ci peut entraîner des transitions de type réorientation de spin.

Il y a peu de références sur les propriétés magnétiques de  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ , c'est pourquoi nous avons choisi de caractériser la structure magnétique de ce composé par diffraction de neutrons à température ambiante et également de mesurer la courbe d'aimantation en fonction du champ magnétique d'une poudre de  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ .

### 1 - Structure magnétique de $\text{DyFeO}_3$

Les ferrites de terre rares tels que  $\text{DyFeO}_3$  sont des composés dont les propriétés magnétiques, à la fois riches et complexes, ont été interprétées en divisant le réseau des ions magnétiques en deux sous-réseaux : les ions Dy et les ions Fe<sup>6, 7, 8, 9, 10</sup>.

**Les ions Fe** sont couplés de manière antiferromagnétique en dessous de la température de Néel d'environ 650K. La structure est de type  $G_x$ . La notation G correspond à un empilement antiparallèle de plans ferromagnétiques dans la direction [111], l'indice x précise que les moments magnétiques du  $\text{Fe}^{3+}$  sont orientés suivant l'axe a orthorhombique. La structure  $G_x$  est accompagnée d'un faible moment ferromagnétique **m** issu d'une interaction d'échange antisymétrique de type Dzialoshinskii-Moriya. Le vecteur **D** correspondant est dirigé suivant l'axe [010]. L'aimantation rémanente est de l'ordre de 0.04  $\mu\text{B}/\text{Fe}$  à 300K.

En dessous de 36 K, le composé présente une transition magnétique vers une structure antiferromagnétique classique due à une rotation des moments magnétiques du  $\text{Fe}^{3+}$  de l'axe [100] vers l'axe [010]. Par conséquent, la structure passe de  $G_x$  à  $G_y$ . A température ambiante, le vecteur antiferromagnétique **L** dirigé selon l'axe [100] est perpendiculaire au vecteur de Dzialoshinskii-Moriya **D** dirigé selon l'axe [010] permettant l'observation d'un moment ferromagnétique faible **m**. Lorsque la température décroît, le vecteur **L** tourne vers l'axe [010], les deux vecteurs **L** et **D** deviennent parallèles, il n'y a plus d'interaction de Dzialoshinskii-Moriya, plus d'aimantation rémanente. La rotation de l'aimantation du fer dans le composé  $\text{DyFeO}_3$  semble être un processus analogue à la transition de Morin dans  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

En ce qui concerne **les ions Dy**, ils sont paramagnétiques jusqu'à 3.7K, température en dessous de laquelle ils s'ordonnent antiferromagnétiquement. Des mesures magnétiques ont montré que le moment magnétique des ions  $\text{Dy}^{3+}$  est proche de 10  $\mu\text{B}/\text{Fe}$ .

Si l'on considère à présent les interactions entre les deux sous-réseaux des ions Fe et des ions Dy par l'intermédiaire d'un champ moléculaire, il n'existe pas de polarisation de la terre rare paramagnétique par le sous-réseau de fer puisque celui-ci ne présente pas de moment ferromagnétique entre 3.7 et 36K. Il n'existe donc pas de température de compensation correspondant au moment où l'aimantation des deux sous-réseaux s'annule.



En résumé :

- la modification des propriétés magnétiques dans  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  vient essentiellement de la distorsion de la structure pérovskite due à la taille de l'ion Dy plus faible que celle de Bi.
- Entre 650K et 3.7K, les ions Dy sont paramagnétiques dans le champ des ions Fe de l'ordre de quelques kG.
- L'interaction de Dzialoshinskii-Moriya est responsable du moment ferromagnétique faible observé au dessus de 36K.

## 2 - Mise en évidence de la structure magnétique de $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ par diffraction des neutrons

La structure magnétique du sous-réseau de fer dans le composé  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  a été mise en évidence par diffraction de neutrons sur poudre, grâce au spectromètre G41 du réacteur ORPHEE du Laboratoire Léon Brillouin (CEA Saclay). Le spectre de neutrons obtenu à température ambiante est présenté sur la figure 5.

L'affinement de la structure magnétique a été réalisé à l'aide du programme Fullprof élaboré par J. Rodriguez-Carvajal du LLB Saclay<sup>11</sup>. Le résultat de l'affinement montre que le sous-réseau de fer est ordonné antiferromagnétiquement suivant un mode  $G_x$ . Dans cette structure, les moments magnétiques du  $\text{Fe}^{3+}$  de grandeur  $3.1 \mu_B/\text{Fe}$  sont dirigés suivant l'axe **a** (Figure 6). Cette structure est analogue à celle de  $\text{DyFeO}_3$  déterminée précédemment par diffraction des neutrons sur poudre<sup>12</sup>.

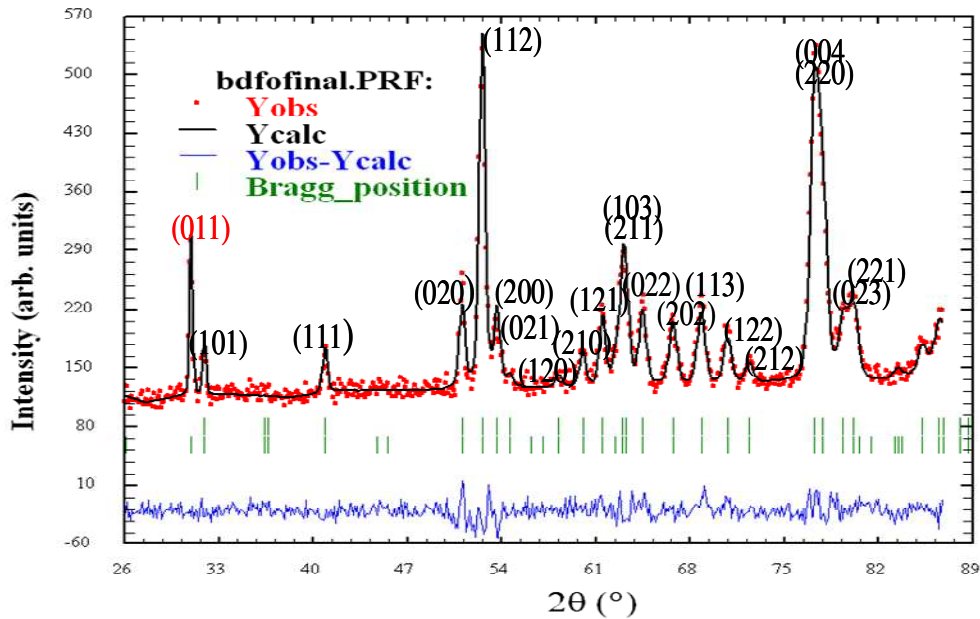


Figure 5 : Spectre neutrons d'une poudre de  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  obtenu à température ambiante.

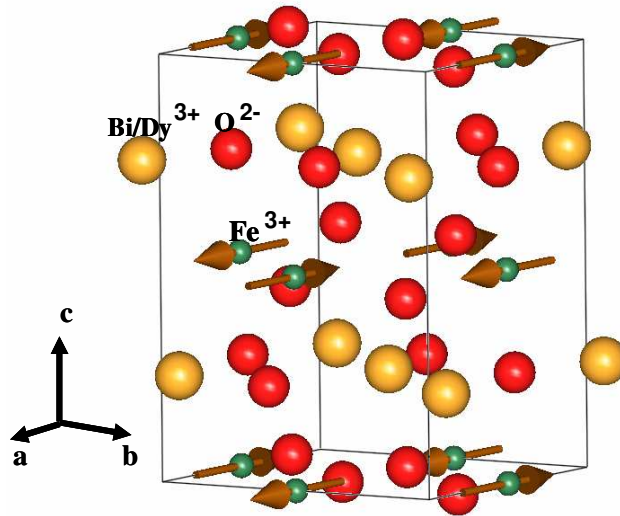


Figure 6 : Structure magnétique de  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  déterminée par diffraction de neutrons sur poudre après affinement, à l'aide du programme FullProfStudio (LLB).

### 3 - Courbes d'aimantation à 300 K d'une poudre de $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$

Les courbes d'aimantation  $M(H)$  de la poudre de  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  à 20K et 50K sont présentées sur la figure 7. A ces deux températures, nous observons la forte contribution attendue à basse température des ions  $\text{Dy}^{3+}$  se superposant à l'aimantation des ions  $\text{Fe}^{3+}$ . L'aimantation en fonction de la température suit une loi de Curie due à la présence d'ions paramagnétiques de  $\text{Dy}^{3+}$ . C'est pourquoi, à 20 K, la susceptibilité de  $\text{Dy}^{3+}$  ( $\chi = 4.10^{-1}$  emu/mol) est plus importante qu'à 50K ( $\chi = 2.10^{-1}$  emu/mol à 50 K).

Par comparaison avec l'aimantation dans  $\text{BiFeO}_3$ , la contribution de  $\text{Dy}^{3+}$  conduit à une aimantation beaucoup plus élevée.

Cependant, l'extrapolation des courbes d'aimantation sur l'axe des ordonnées fait apparaître un faible moment ferromagnétique à 50K, comme on peut le voir sur la figure 8. A 20K, la présence d'une telle composante est moins nette.

A 50K, l'aimantation rémanente est d'environ  $m \approx 0.05 \mu\text{B}/\text{Fe}$ , proche de la valeur mesurée dans le composé  $\text{DyFeO}_3$ .

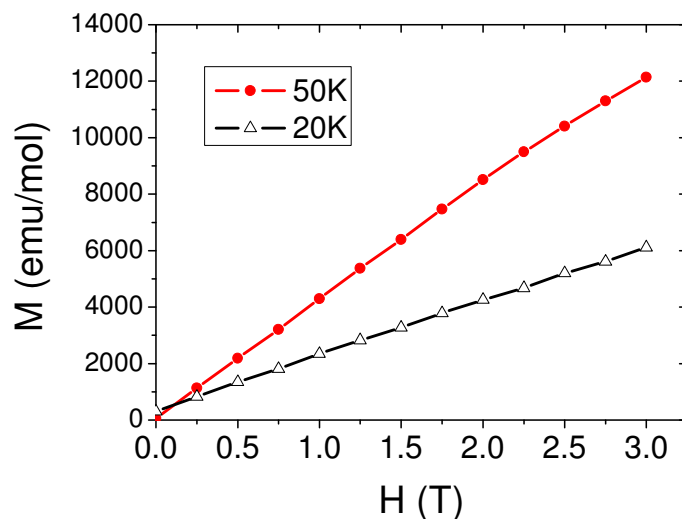


Figure 7 : Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué d'une poudre de  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  pour deux températures.

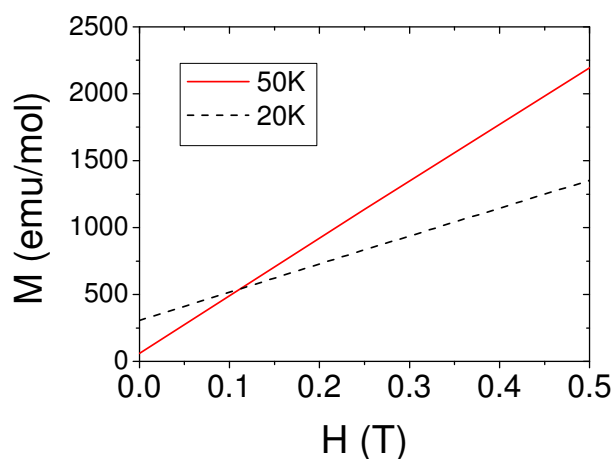


Figure 8 : Zoom autour de l'origine des deux courbes d'aimantation à 20 et 50K en fonction du champ magnétique appliqué d'une poudre de  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ .

#### 4 - Conclusion

Nos mesures montrent que le composé  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  est antiferromagnétique de type G avec l'apparition d'un moment ferromagnétique faible au dessus de 30K, de même que le composé pur  $\text{DyFeO}_3$ .

### III - Spectroscopie Mössbauer sur <sup>57</sup>Fe

La première étude complète du composé BiFeO<sub>3</sub> par spectroscopie Mössbauer sur <sup>57</sup>Fe a été effectuée par C. Blaauw et F. van der Woude<sup>13</sup>. Les auteurs observent un élargissement inhomogène des raies sur tout le spectre bien en dessous de T<sub>N</sub> (jusqu'à 80K) qu'ils attribuent à la présence de sites cristallographiques du fer non équivalents. Récemment A.V. Zaleskii et al. observent également une asymétrie du spectre hyperfin obtenu par RMN du <sup>57</sup>Fe (sans champ magnétique appliqué)<sup>14</sup> et montrent que cette asymétrie peut être interprétée à partir d'une anisotropie de l'interaction hyperfine.

Le but de notre étude est de vérifier que l'asymétrie du spectre Mössbauer hyperfin observé par C. Blaauw et F. van der Woude jusqu'à 80K existe également à 300K et qu'elle peut être interprétée de la même façon que l'asymétrie du spectre RMN hyperfin, c'est-à-dire à partir d'une anisotropie de l'interaction hyperfine.

#### 1 - Quelques notions théoriques et définitions<sup>15, 16</sup>

En résonance optique, il est possible d'exciter un atome à partir de l'état fondamental vers un état excité en l'irradiant avec de la lumière dont la fréquence correspond à l'énergie de la transition optique. En physique nucléaire, lorsque l'on effectue la même expérience à partir de rayons γ issus de transitions nucléaires, il faut tenir compte correctement de la largeur naturelle des raies et de l'énergie de recul du noyau. Si E<sub>0</sub> est l'énergie de la transition nucléaire, lors de l'émission ou de l'absorption de photons, le noyau de masse M recule avec une énergie :

$$E_R = p^2/2M$$

où **p** est la quantité de mouvement du noyau, dont le module vaut  $p = E_0/c$ .

L'énergie de recul du noyau vaut alors:

$$E_R = E_0^2/2Mc^2 \sim 0.3.10^{-3} \text{ eV}$$

pour une énergie E<sub>0</sub> de 10<sup>4</sup> eV et un noyau de 100 nucléons.

Par suite de la conservation de l'énergie, dans le cas de l'émission, le photon possède une énergie E<sub>γ</sub> = E<sub>0</sub>-E<sub>R</sub> et dans le cas de l'absorption E<sub>γ</sub>' = E<sub>0</sub>+E<sub>R</sub>.

Pour les transitions nucléaires, l'énergie de recul est bien plus grande que la largeur de raie, si bien que le recouvrement des pics d'émission et d'absorption est faible, il n'y a presque pas d'absorption nucléaire résonante (zone hachurée sur la Figure 9). Pour les transitions électroniques, l'énergie de recul est plus petite que la largeur de raie, c'est pourquoi l'on observe sans difficulté le phénomène de résonance optique.

En réalité, il faut tenir compte de l'agitation thermique des atomes qui module l'énergie du photon par effet Doppler :

$$E_\gamma = E_0(1 + \bar{v}\cos\theta/c) \pm E_R$$

où θ est l'angle entre le vecteur vitesse  $\bar{v}$  de l'atome et le vecteur **k** de propagation du photon. En augmentant la température, il est possible d'élargir les raies et par conséquent d'augmenter faiblement la probabilité d'absorption résonante.

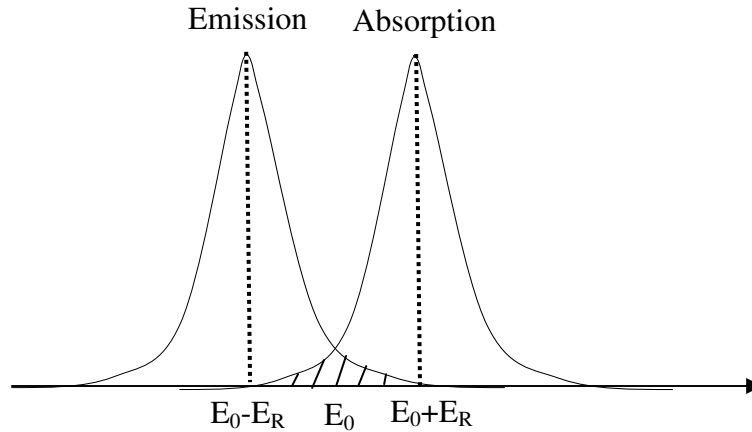


Figure 9 : Raie d'émission et d'absorption  $\gamma$  et énergie de recul

En 1958, R. Mössbauer découvre contre toute attente qu'en refroidissant la source de rayons  $\gamma$  et l'absorbant, l'absorption résonnante augmente. On peut expliquer ce phénomène, appelé effet Mössbauer, en considérant que le noyau n'est pas libre mais inclus dans un réseau cristallin. L'énergie de recul est alors transmise au cristal tout entier. Comme la masse du cristal est beaucoup plus grande que la masse du noyau, la vitesse de recul est négligeable. Il y a alors une probabilité non nulle pour qu'un noyau émette ou absorbe un photon sans recul, c'est-à-dire sans dissipation d'énergie en vibration (processus à zéro phonon). Cette probabilité est appelée facteur de Lamb-Mössbauer ou facteur  $f$ .

En résumé, l'effet Mössbauer est l'absorption (ou émission) résonante d'un photon entre deux niveaux nucléaires sans recul du noyau (l'énergie de recul est répartie sur tout le réseau). Notons que les énergies des transitions nucléaires sont 1 000 à 10 000 fois supérieures à celles des transitions atomiques (pour le  $^{57}\text{Fe}$ , l'énergie de la transition vaut 14,4 keV)

L'effet Mössbauer a ouvert la voie à une nouvelle spectroscopie, la spectroscopie Mössbauer qui permet de mesurer les énergies hyperfines, qui résultent des interactions électrons-noyaux (elles sont de l'ordre de  $10^{-6}$  eV à  $10^{-7}$  eV avec une bonne résolution). Depuis sa découverte, la spectroscopie Mössbauer a été appliquée à de nombreux domaines de Chimie et Physique du solide. Le rayonnement  $\gamma$  émis sans recul est l'un des rayonnements électromagnétiques les mieux définis en énergie dont disposent les physiciens.

Les effets observés proviennent de l'action de l'environnement électronique sur les niveaux nucléaires. Ces perturbations des niveaux nucléaires sont appelées interactions hyperfines. Elles sont de deux types : les interactions hyperfines électriques d'une part et magnétiques d'autre part.

### Interactions hyperfines électriques :

Déplacement isomérique (DI) : il vient de l'interaction monopolaire électrique qui est l'interaction électrostatique entre les électrons de type s et les protons au sein du volume nucléaire. Il est indépendant du spin nucléaire mais dépend de la variation de la taille du noyau au cours de la transition nucléaire. Ce terme est responsable d'un décalage en énergie de l'ensemble du spectre.

Interaction quadrupolaire ( $\Delta_{EQ}$ ) : il s'agit de l'interaction entre le moment quadrupolaire nucléaire  $Q$  et le gradient de champ électrique (EFG) créée par toutes les autres charges du réseau sur le site nucléaire. Elle dépend de la forme du noyau (de son écart par rapport à la forme sphérique) et a pour conséquence de lever partiellement la dégénérescence des niveaux nucléaires.

### Interactions hyperfines magnétiques :

Champ hyperfin ( $\mathbf{H}_{hf}$ ) : c'est le champ créé par les spins électroniques sur le noyau, il faut donc que le spin électronique global soit non nul. Dans le cas des oxydes ferriques,  $\mathbf{H}_{hf}$  est de l'ordre de 500kG et pour le  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\mathbf{H}_{hf}$  est proportionnel au moment magnétique électronique  $\mathbf{m}$  :

$$\mathbf{H}_{hf} = -A \cdot \mathbf{m} \text{ avec } A \sim 110 \text{ kG}/\mu_B$$

Effet Zeeman ( $E_Z$ ) : l'interaction du moment magnétique nucléaire  $\mu$  avec le champ hyperfin  $\mathbf{H}_{hf}$  lève totalement la dégénérescence en scindant chaque état de spin  $I$  en  $2I+1$  niveaux.

### Isotope $^{57}\text{Fe}$

Nous donnons ici les caractéristiques des niveaux nucléaires de l'isotope  $^{57}\text{Fe}$  (abondance naturelle 2,2%) sur lequel ont été effectuées les mesures de spectroscopie Mössbauer. La transition nucléaire, d'énergie 14.4 keV, a lieu entre le niveau nucléaire fondamental, de spin  $I_f=1/2$  et le premier niveau excité  $I_e=3/2$ . L'unité d'énergie couramment utilisée en spectroscopie Mössbauer est une unité équivalente de vitesse ; pour le  $^{57}\text{Fe}$ , 1mm/s = 11MHz.

Dans le cas où seule l'interaction magnétique est présente, nous avons un schéma de niveaux avec six transitions permises par les règles de sélection  $\Delta I_z=0,+1,-1$  (Figure 10).

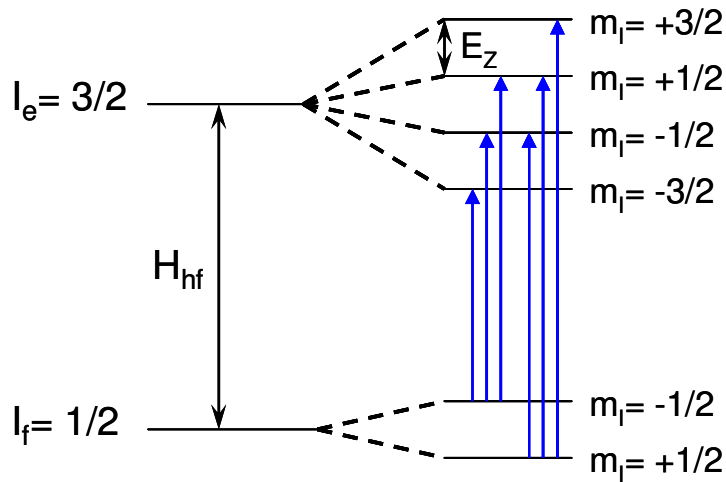


Figure 10 : Structure hyperfine des niveaux nucléaires du  $^{57}\text{Fe}$

## 2 - Dispositif expérimental

Le principe de l'expérience est de réaliser une absorption résonnante au moyen d'une source de  $^{57}\text{Co}^*$  radioactif qui décroît vers les niveaux de  $^{57}\text{Fe}$  par capture électronique. L'état excité du  $^{57}\text{Fe}$  est ainsi peuplé et il décroît vers l'état fondamental en émettant un photon  $\gamma$  (Figure 11). La source de rayons  $\gamma$  utilisée est une source commerciale de  $^{57}\text{Co}:\text{Rh}$ .

Ce rayonnement arrivant sur l'absorbeur à étudier peut alors être absorbé. C'est ce que l'on veut observer sur le  $^{57}\text{Fe}$  contenu dans  $\text{BiFeO}_3$  pour obtenir un spectre caractéristique de sa structure magnétique.

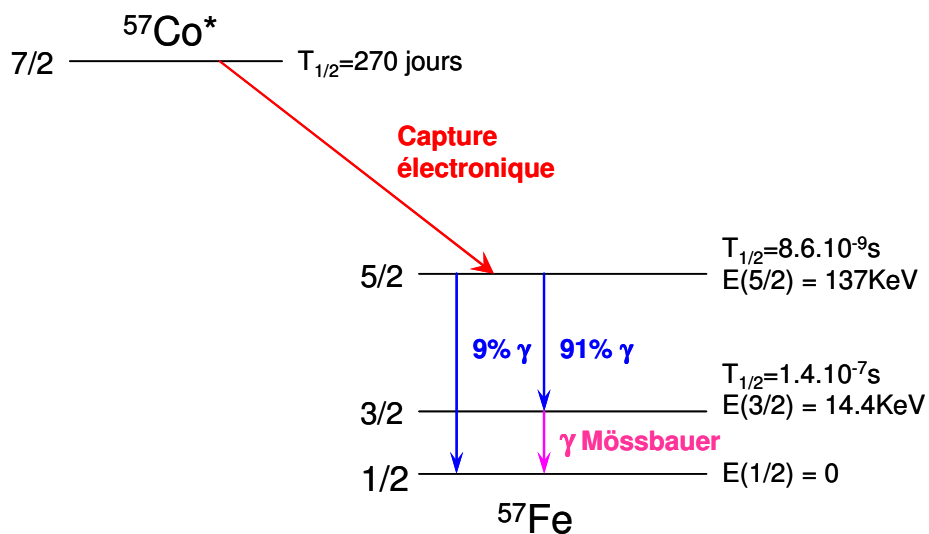


Figure 11 : Source Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  obtenue à partir de  $^{57}\text{Co}^*$  par capture électronique

Dans une expérience en transmission (seule technique utilisée dans le laboratoire), le dispositif comporte :

- une source de photons  $\gamma$  mobile :  $^{57}\text{Co}^*$  dans Rh
- un absorbant : l'échantillon fixe ( $\text{BiFeO}_3$  polycristallin)
- un détecteur : qui compte les photons absorbés

Comme le bismuth possède un grand coefficient d'absorption électronique, le composé  $\text{BiFeO}_3$  (l'absorbant) a été enrichi à 30% en  $^{57}\text{Fe}$ .

Dans les expériences d'absorption; la source émet une radiation monochromatique d'énergie  $E_0$  pour pouvoir exciter les résonances dans l'absorbeur à des énergies  $E_0 + \omega_{\text{hf}}$  où  $\omega_{\text{hf}}$  représente les énergies hyperfines, il faut moduler l'énergie des photons émis. Ceci peut être obtenu par effet Doppler, en animant la source d'un mouvement périodique parallèlement à la propagation des  $\gamma$ . Le rayonnement qui arrive sur l'échantillon fixe possède donc l'énergie  $E_0$  modifiée par effet Doppler:

$$E(v) = E_0 (1 + v/c)$$

où  $v$  est la vitesse de la source.

L'électronique de comptage est synchronisée avec le mouvement de la source pour obtenir un spectre en énergie. Le comptage des photons se poursuit jusqu'à ce que le rapport signal/bruit soit jugé satisfaisant. Nos mesures ont été faites à température ambiante pendant un temps de comptage assez long car le Bi étant un élément lourd, ses couches électroniques absorbent beaucoup les photons  $\gamma$ .

### 3 - Mise en évidence de l'anisotropie hyperfine dans $\text{BiFeO}_3$

Le spectre Mössbauer de  $\text{BiFeO}_3$  obtenu à température ambiante et présentée sur la figure 13 est semblable à celui de la référence 12 obtenu à 80K. Le spectre est constitué de six raies magnétiques hyperfines avec des raies élargies par rapport à la largeur de raie instrumentale. De plus, le spectre présente une asymétrie assez importante puisque les six raies ne sont pas élargies de manière homogène.

Les six raies du spectre sont caractéristiques des moments du  $\text{Fe}^{3+}$  ordonnés magnétiquement. Elles correspondent aux six transitions de la figure 10 entre les niveaux hyperfins issus de l'action du champ hyperfin  $H_{\text{hf}}$  sur le spin nucléaire. Dans le cas de  $\text{BiFeO}_3$ , il existe également un faible couplage quadrupolaire entre le moment quadrupolaire nucléaire  $Q$  du premier niveau excité  $I_c=3/2$  et le gradient de champ électrique (EFG) sur le site nucléaire. En effet, l'état fondamental est de spin  $1/2$  et par conséquent ne présente pas de moment quadrupolaire  $Q$ .

Notre but est de montrer que l'élargissement des raies est due à la structure magnétique cycloïdale de  $\text{BiFeO}_3$  et que l'asymétrie du spectre hyperfin est due à une anisotropie de l'interaction hyperfine, telle que l'ont proposé A.A. Gippius et al. pour expliquer l'asymétrie du spectre RMN hyperfin<sup>14</sup>.



### a - Interprétation de l'élargissement des raies

L'hamiltonien hyperfin total du système est donné par:

$$\mathcal{H}_{\text{hf}} = -g_n \cdot \mu_n \cdot \mathbf{H}_{\text{hf}} \cdot \mathbf{I} + \mathcal{H}_Q$$

où  $g_n$  est le rapport gyromagnétique nucléaire,  $\mu_n$  le magnéton de Bohr,  $\mathbf{I}$  le spin nucléaire et  $\mathcal{H}_Q$  l'hamiltonien de l'interaction quadrupolaire.

Dans le cas du composé  $\text{BiFeO}_3$ , la symétrie ponctuelle sur le site du fer est hexagonale (autrement dit l'axe  $c$  est un axe ternaire). L'axe  $OZ$  qui correspond à l'axe principal du tenseur de gradient de champ électrique EFG est le long de l'axe  $c$ . Dans la structure magnétique cycloïdale de  $\text{BiFeO}_3$ , les moments magnétiques du  $\text{Fe}^{3+}$  tournent dans le plan hexagonal (1-10) qui contient l'axe  $OZ$ . Dans un repère local, cela revient à considérer que les moments magnétiques du  $\text{Fe}^{3+}$  sont répartis uniformément suivant un cercle. La figure 12 donne les composantes du moment  $\mathbf{m}$  (proportionnel à  $\mathbf{H}_{\text{hf}}$ ) dans ce repère.

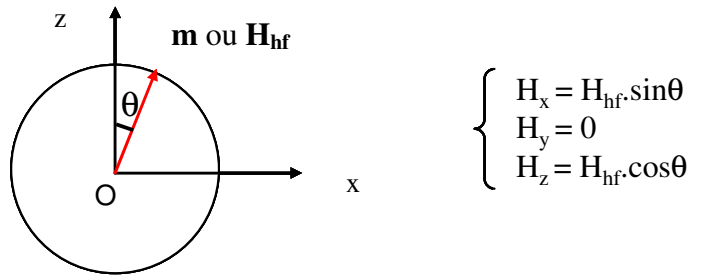


Figure 12 : Distribution des moments magnétiques du  $\text{Fe}^{3+}$  selon un cercle dans le plan ( $xOz$ ) pour rendre compte de l'organisation en spirale cycloïdale.

Pour une orientation  $\theta$  du moment magnétique  $\mathbf{m}$ , l'expression de l'hamiltonien total  $\mathcal{H}_{\text{hf}}$  en fonction de  $\theta$  est donnée par :

$$\mathcal{H}_{\text{hf}} = -g_n \cdot \mu_n \cdot H_{\text{hf}} \cdot (I_x \sin^2 \theta + I_z \cos^2 \theta) + (\Delta E_Q / 2) [I_z^2 - I(I+1)/3]$$

En traitant l'interaction quadrupolaire en perturbation devant le terme magnétique, on en déduit les corrections aux énergies hyperfines  $\delta^2 E_i$ , calculées au second ordre en  $\mathcal{H}_Q$ .

Ces corrections sont fonction de  $H_{\text{hf}}$ ,  $\Delta E_Q$  et  $\theta$  :

$$\delta^2 E_i = \varepsilon_i 3 \Delta E_Q / 4 (1 + \beta_i \Delta E_Q / h \sin^2 \theta) \cos^2 \theta$$

où  $\Delta E_Q = eQV_{ZZ}/2$  ( $V_{ZZ}$  est la plus grande valeur du tenseur de gradient de champ électrique EFG),  $h = 1/2 g_n \mu_n H_{\text{hf}}$ ,  $\varepsilon_i$  vaut 1 pour les deux raies extérieures et -1 pour les autres et  $\beta_i$  est un coefficient différent pour chaque raie.

Les trois paramètres pouvant être affinés dans cette expression sont :

- le déplacement isomérique DI
- l'effet quadropolaire  $\Delta_{\text{EQ}}$
- le champ hyperfin  $H_{\text{hf}}$

La distribution uniforme de  $\theta$  entre 0 et  $2\pi$  dans le cas de la structure magnétique de  $\text{BiFeO}_3$  mène à une distribution de chaque énergie hyperfine  $\delta^2 E_i$  en fonction de  $\theta$  et donc à l'élargissement de chaque raie du spectre. Dans cette hypothèse, le nombre de valeurs de  $\delta^2 E_i$  scannées dépend de la distribution en angle  $\theta$  qui est la même pour les six raies. Ceci conduit donc à un élargissement homogène des raies, ce qui ne rend donc pas compte de l'asymétrie du spectre expérimental.

D'une manière générale, on peut montrer qu'une structure magnétique en spirale, qu'elle soit commensurable avec un petit vecteur de propagation ou incommensurable conduit à un élargissement homogène des raies du spectre Mössbauer sur  $^{57}\text{Fe}$  dans le cas où l'axe OZ est contenu dans le plan de rotation des moments magnétiques. Dans le cas où l'axe OZ est perpendiculaire à ce plan, aucun élargissement n'est observé. Des élargissements inhomogènes peuvent apparaître si l'axe OZ a une autre orientation par rapport au plan de rotation.

Par conséquent, l'asymétrie dans l'élargissement des raies du composé  $\text{BiFeO}_3$  ne peut pas être attribuée à la présence d'une structure magnétique cycloïdale. Seul l'élargissement moyen des raies du spectre expérimental est du à la structure magnétique cycloïdale.

L'ajustement donne les paramètres suivants :

$$\Delta_{\text{EQ}} = 0.483 \text{ mm/s} \quad \text{DI} = 0.250 \text{ mm/s} \quad H_{\text{hf}} = 500.33 \text{ kG}$$

Ces valeurs sont très proches de celles obtenues dans la référence 13 juste en-dessous de  $T_N$ .

## b - Interprétation de l'asymétrie du spectre

Récemment A.A. Gippius et al. ont effectué des mesures en RMN du  $^{57}\text{Fe}$  sur le composé  $\text{BiFeO}_3$  en dessous de  $T_N$  et ont observé une asymétrie du spectre hyperfin, qu'ils ont attribué à une anisotropie de la fréquence de résonance hyperfine quand le champ hyperfin tourne dans le plan de rotation (1-10)<sup>14</sup>. Comme l'étude par RMN du  $^{57}\text{Fe}$  ne permet que de sonder l'état fondamental qui ne possède pas de moment quadropolaire, ce dernier ne peut pas être responsable de l'asymétrie observée sur les spectres RMN et Mössbauer. Les auteurs proposent donc que l'asymétrie soit due uniquement à l'anisotropie de l'interaction hyperfine magnétique et non à une anisotropie de l'amplitude des moments du  $\text{Fe}^{3+}$  le long de la spirale. La dépendance en angle de la fréquence RMN est donnée par :

$$\omega(\theta) \approx \omega_{//} \cos^2\theta + \omega_{\perp} \sin^2\theta$$

Afin de simuler correctement le spectre expérimental, ils obtiennent un paramètre d'anisotropie de  $e = \omega_{//} / \omega_{\perp} \approx 0.990$ .

De la même façon que l'étude en RMN, nous introduisons une variation anisotrope de l'amplitude du champ hyperfin lorsque les moments tournent dans le plan (1-10) :

$$H_{\text{hf}}(\theta) \approx H_{\parallel} \cos^2(\theta) + H_{\perp} \sin^2(\theta)$$

Le spectre expérimental est correctement reproduit avec le paramètre d'anisotropie :  $e = H_{\parallel} / H_{\perp} \approx 0.987$ , très proche de celui obtenu en RMN (voir Figure 13).

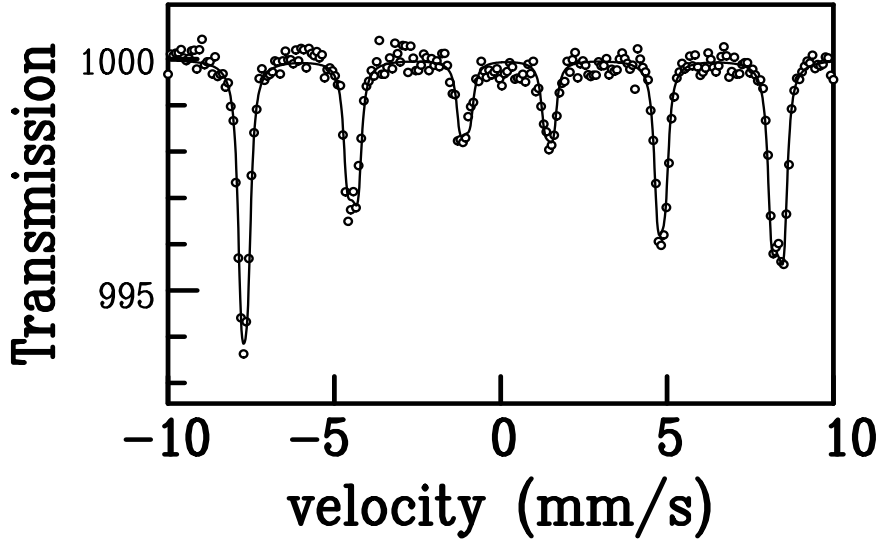


Figure 13 : Spectre Mössbauer sur  $^{57}\text{Fe}$  dans le composé  $\text{BiFeO}_3$  à température ambiante. L'ajustement correspond à une anisotropie de l'interaction hyperfine magnétique.

En conclusion, l'élargissement des raies et l'asymétrie du spectre Mössbauer hyperfin dans la phase magnétique cycloïdale de  $\text{BiFeO}_3$  ont deux origines différentes : l'élargissement des raies est due à la faible modulation des énergies hyperfines lorsque les moments magnétiques tournent à partir de l'axe (correspondant à l'axe c du cristal) et l'asymétrie est due à une anisotropie intrinsèque de l'interaction hyperfine magnétique sur le site du fer de symétrie hexagonale. Ces résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus récemment par Przenioslo et al.<sup>17</sup>.

#### c - Evolution du champ hyperfin en fonction de la température et détermination de $T_N$

Nous avons également déterminé le champ hyperfin pour plusieurs températures en dessous de  $T_N$ . La courbe obtenue  $H_{\text{hf}} = f(T)$  (Figure 14) donne la température de Néel par extrapolation à champ nul. Cette méthode consiste à faire passer une fonction de champ moyen (basée sur une fonction de Brillouin  $S=5/2$ ) par les points expérimentaux.

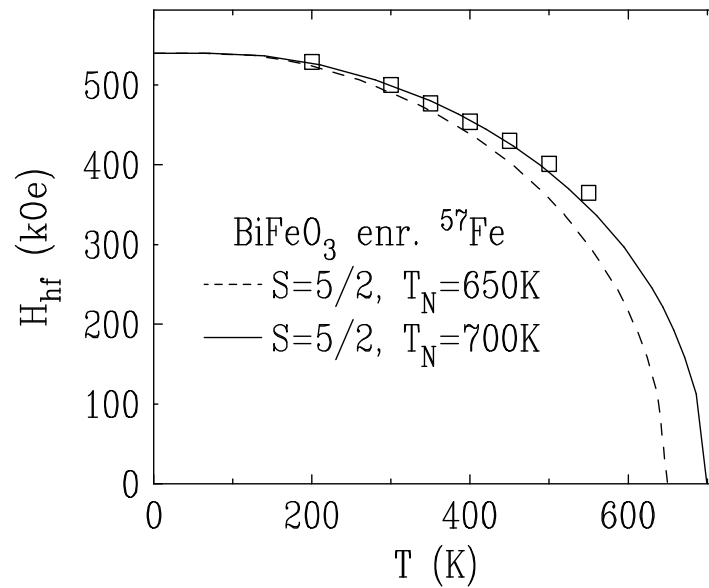


Figure 14 : Evolution du champ hyperfin en fonction de la température

La température de Néel extrapolée est de 700K alors que nous attendons une température autour de 643K. Ce décalage est probablement dû au fait que la décroissance de l'aimantation près de  $T_N$  est plus abrupte que celle déduite de l'approximation de champ moyen.

#### 4 - Comparaison avec $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$

L'étude par spectroscopie Mössbauer sur  $^{57}\text{Fe}$  à température ambiante a également été menée sur un échantillon de  $\text{Bi}_{0.45}\text{Fe}_{0.55}\text{FeO}_3$  polycristallin.

Le spectre obtenu présente six raies symétriques deux à deux caractéristiques des moments du  $\text{Fe}^{3+}$  ordonnés magnétiquement (Figure 15). Le spectre est comparable à celui du composé  $\text{DyFeO}_3$ <sup>18</sup>. L'affinement du spectre expérimental donne une valeur de champ hyperfin de 500 kG correspondant à un moment magnétique caractéristique de  $5\mu_B/\text{Fe}$ .

Les raies ne sont pas élargies comme sur le spectre de  $\text{BiFeO}_3$  et l'on ne dénote aucune asymétrie du spectre. Ce résultat confirme que la substitution du Bi par le Dy supprime la cycloïde magnétique.

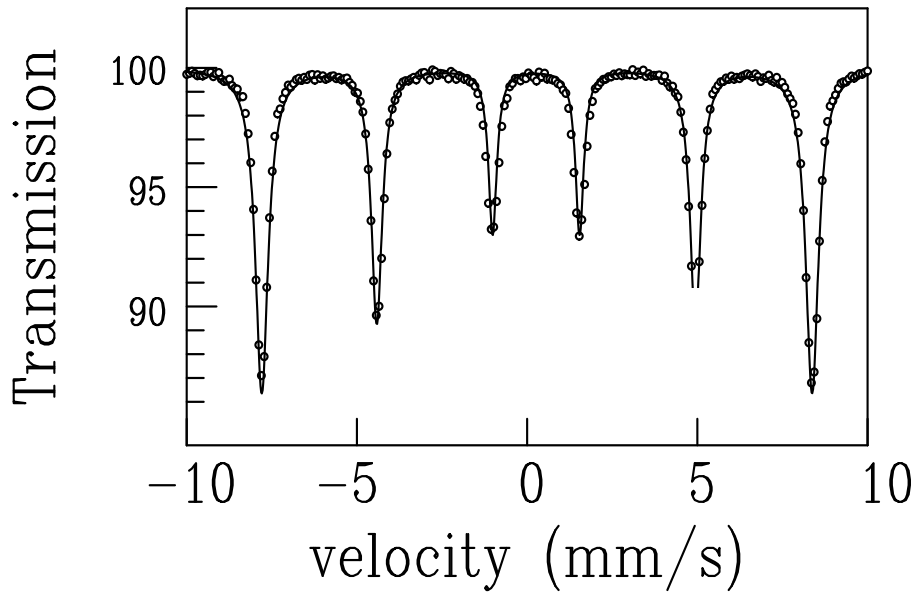


Figure 15 : Simulation superposée au spectre Mössbauer sur  $^{57}\text{Fe}$  dans le composé  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  à température ambiante.

La comparaison du spectre Mössbauer de  $\text{BiFeO}_3$  avec celui du composé  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ , nous permet de vérifier que ce dernier est symétrique et par conséquent, de confirmer la disparition de la cycloïde lorsque le bismuth est substitué par du dysprosium.

## 5 - Conclusion

Nous montrons que la spectroscopie Mössbauer est un outil sensible à l'organisation en spirale cycloïdale des moments du  $\text{Fe}^{3+}$  dans le composé  $\text{BiFeO}_3$ . Ceci se manifeste sur le spectre expérimental par un élargissement des raies. Nous avons également mis en évidence une faible anisotropie du champ hyperfin sur le site du fer se manifestant par une asymétrie du spectre expérimental, en accord avec les résultats RMN publié par A.A Gippius et al.<sup>14</sup>. Dans le composé  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ , la disparition de ces deux effets confirme la disparition de la cycloïde.

## Bibliographie

- 
- <sup>1</sup> D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J.F. Marucco, S. Fusil, *Physical Review B*, **76**, 024116 (2007)
- <sup>2</sup> I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, E. Steichele, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **15**, 4835 (1982)
- <sup>3</sup> S.T. Zhang, M.H. Lu, D. Wu, Y.F. Cheng, N.B. Ming, *Applied Physics Letters*, **87**, 262907 (2005)
- <sup>4</sup> Z.V. Gabbasova, M.D. Kuz'min, A.K. Zvezdin, I.S. Dubenko, V.A. Murashov, D.N. Rakov, *Physics Letters A*, **158**, 491 (1991)
- <sup>5</sup> V.A. Murashov, D.N. Rakov, V.M. Ionov, I.S. Dubenko, Y.V. Titov, *Ferroelectrics*, **162**, 11 (1994)
- <sup>6</sup> L. Néel, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, Séance du 5 Juillet 1954, page 8
- <sup>7</sup> R.M. Bozorth, V. Kramer, J.P. Remeika, *Physical Review Letters*, **1** N°1 (1958)
- <sup>8</sup> D. Treves, *Journal of Applied Physics*, **36** N°3 Part 2, 1033 (1965)
- <sup>9</sup> I. Nowik, H.J. Williams, *Physics Letters*, **20** N°2, 154 (1966)
- <sup>10</sup> G. Gorodetsky, B. Sharon, S. Shtrikman, *Journal of Applied Physics*, **39** N°2, 1371 (1968)
- <sup>11</sup> J. Rodriguez-Carvajal, "FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis", Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, p. 127, Toulouse, France (1990).
- <sup>12</sup> J. Mareschal, J. Sivardière, *Le Journal de Physique*, **30**, 967 (1969)
- <sup>13</sup> C. Blaauw, F. van der Woude, *Journal of Physics C*, **6**, 1422 (1973)
- <sup>14</sup> A.A. Gippius, D.F. Khozev, E.N. Morozova, A.V. Zalesky, *Physica Status Solidii (a)*, **196** N°1, 221 (2003)
- <sup>15</sup> G. Lebras, PhD Thesis N°3315, Université Paris-Sud (1994)
- <sup>16</sup> C. Janot, *L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique*, Masson (Monographies de Physique) 1972
- <sup>17</sup> A. Palewicz, T. Szumiata, R. Przenioslo, I. Sosnowska, I. Margiolaki, *Solid State Communications*, **140**, 359 (2006)
- <sup>18</sup> M. Eibschütz, S. Shtrikman, D. Treves, *Physical Review*, **156** N°2, 156 (1967)



## Chapitre 5

### Etude magnétoélectrique sur des monocristaux de BiFeO<sub>3</sub>

Le composé BiFeO<sub>3</sub> est ferroélectrique et antiferromagnétique avec un arrangement en spirale cycloïdale des moments magnétique du Fe<sup>3+</sup>. La présence de cette structure magnétique cycloïdale ne permet pas l'observation d'un effet magnétoélectrique linéaire dans le composé BiFeO<sub>3</sub>. Seul un effet magnétoélectrique quadratique est autorisé. De plus, la particularité de ce composé multiferroïque est qu'il possède des températures de transition électrique et magnétique très élevées (bien au-delà de l'ambiante).

Les premières mesures magnétoélectriques sur des échantillons céramiques ont été faites par I.G. Ismailzade et al. en 1980<sup>1</sup>. Les auteurs mesurent à température ambiante une polarisation électrique induite par le champ magnétique, qui augmente de façon non-linéaire jusqu'à 1 μC/cm<sup>2</sup> pour un champ appliqué de 0.5T. Au-delà de ce champ 'critique', la polarisation décroît. Ces observations sont complétées par C. Tabares-Munoz et al. en 1985<sup>2</sup> par une mesure à 4K sur des monocristaux de BiFeO<sub>3</sub> des composantes du tenseur magnétoélectrique quadratique  $\beta_{ijk}$ . Plus tard, Yu. F. Popov et al. mettent en évidence la suppression de la cycloïde magnétique en même temps que l'apparition d'un effet magnétoélectrique linéaire à H>20T en mesurant la variation de la polarisation électrique sous champ magnétique pulsé<sup>3,4</sup>.

Récemment, il a été mis en évidence à température ambiante un couplage entre l'ordre magnétique et l'ordre électrique sur des couches minces de BiFeO<sub>3</sub><sup>5</sup>. Les auteurs mettent en évidence une corrélation entre les domaines électriques et les domaines antiferromagnétiques à l'aide d'images à très haute résolution (Figure 1). Ils comparent la structure des domaines électriques observés au Microscope à Force atomique à réponse Piézoélectrique (PFM) à la structure des domaines magnétiques observés au Microscope Electronique de PhotoEmission X (PEEM) et montrent qu'il existe une correspondance entre les deux structures.

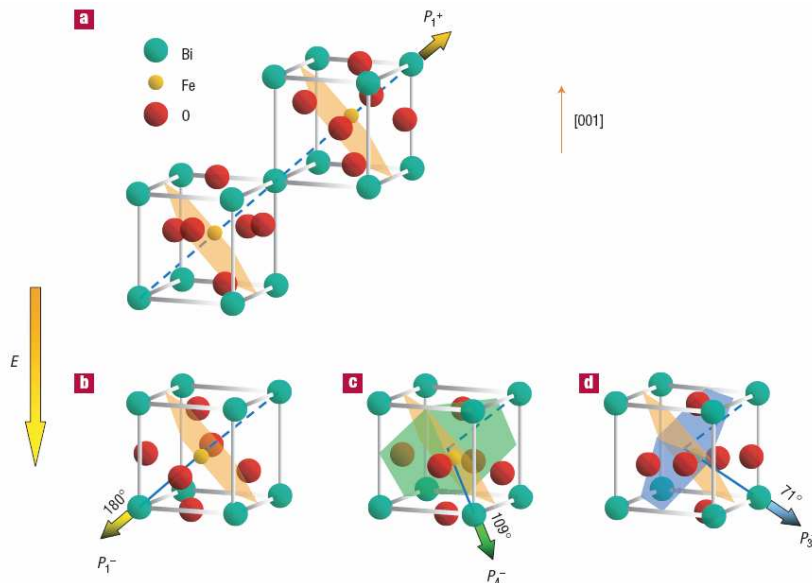


Figure 1 : (a) Orientation de la polarisation par rapport au plan antiferromagnétique dans une couche mince de BiFeO<sub>3</sub> d'orientation (001).

(b) Le retournement de la polarisation à 180° sous champ électrique ne modifie pas l'orientation du plan antiferromagnétique.

(c) et (d) Le retournement de la polarisation à 109° et 71° entraîne le plan antiferromagnétique, qui reste perpendiculaire à la polarisation<sup>5</sup>.



Afin de mettre en évidence un effet magnétoélectrique dans les monocristaux de BiFeO<sub>3</sub> synthétisés, nous avons adapté les dispositifs de mesure pour pouvoir appliquer à la fois un champ électrique et un champ magnétique. Notons que des mesures magnétoélectriques sur les monocristaux de Bi<sub>0.45</sub>Dy<sub>0.55</sub>FeO<sub>3</sub> synthétisés sont également prévues. Comme ces mesures ne sont pas encore effectuées, ce manuscrit se focalisera plutôt sur BiFeO<sub>3</sub> non dopé.

Dans une première partie, je décrirai l'origine du moment ferromagnétique faible et les conditions de symétrie qui relie ce moment à la polarisation spontanée. J'expliquerai également pourquoi l'observation de ce moment n'est pas possible dans une structure cycloïdale telle que celle de BiFeO<sub>3</sub>.

Dans les trois parties suivantes, je présenterai nos résultats concernant l'étude de l'influence du champ électrique sur la structure antiferromagnétique par magnétométrie SQUID et de l'influence du champ magnétique sur les cycles de polarisation électrique et sur la susceptibilité électrique.

Enfin, je décrirai l'étude par diffraction des neutrons d'abord sans champ électrique appliqué, qui nous a permis de confirmer la structure magnétique de BiFeO<sub>3</sub> puis sous champ électrique, pour l'étude du couplage magnétoélectrique à température ambiante.

## I - Symétrie et interaction magnétoélectrique dans BiFeO<sub>3</sub>

Récemment, A.M. Kadomtseva et al. ont étudié les structures cristalline et magnétique de BiFeO<sub>3</sub> et ont montré que l'absence de centre d'inversion dans les deux structures conduit à l'apparition de propriétés particulières, telles qu'une structure magnétique cycloïdale et la coexistence de ferromagnétisme faible et d'effet magnétoélectrique linéaire au dessus de 20T où la cycloïde est supprimée<sup>6</sup>.

Dans les composés antiferromagnétiques, le ferromagnétisme faible est permis dans les cristaux de symétrie magnétique paire (non-centrosymétrique) alors que l'effet magnétoélectrique linéaire est interdit. A l'inverse, l'effet magnétoélectrique linéaire est permis dans les cristaux de symétrie magnétique impaire (centrosymétrique) alors que le ferromagnétisme faible est interdit. C'est le cas par exemple des composés de structure cristalline centrosymétrique R3-c. La particularité du composé BiFeO<sub>3</sub> est qu'il ne possède ni centre d'inversion cristalline (le groupe d'espace R3c est non centrosymétrique) ni centre d'inversion magnétique. C'est pourquoi BiFeO<sub>3</sub> peut présenter à la fois de la ferroélectricité et du ferromagnétisme faible.

Les mêmes auteurs étudient les transformations par rapport aux éléments de symétrie des composantes des vecteurs champ électrique **E**, champ magnétique **H**, polarisation **P**, aimantation **m** et du vecteur antiferromagnétique **L**.

Le vecteur aimantation unitaire est ainsi défini :

$$\mathbf{m} = (\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2) / 2M_0$$

où **M**<sub>1</sub> et **M**<sub>2</sub> sont les moments magnétiques de deux sous-réseaux ferromagnétiques en interaction antiparallèle.

De même que le vecteur antiferromagnétique unitaire :

$$\mathbf{L} = (\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2) / 2M_0$$

Les auteurs étudient également les transformations des produits  $M_i L_i$ ,  $H_i E_i$  et  $L_i E_i$  et montrent qu'il existe dans BiFeO<sub>3</sub> un terme d'énergie magnétoélectrique invariant, appelé "invariant de Lifshitz" :

$$2M_0 P_z (m_y L_x - m_x L_y) \sim \mathbf{P}_z \cdot (\mathbf{m} \wedge \mathbf{L})$$

où  $P_z$  est la composante du vecteur polarisation  $\mathbf{P}$  (0, 0,  $P_z$ ) le long de l'axe  $\mathbf{c}_{\text{hex}}$ ,  $M_0$  est l'amplitude du vecteur aimantation des sous-réseaux antiferromagnétiques.

Cette interaction caractérisée par le produit mixte  $\mathbf{P}_z \cdot (\mathbf{m} \wedge \mathbf{L})$  a la même forme que l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya de produit mixte  $\mathbf{D} \cdot (\mathbf{m} \wedge \mathbf{L})$  et conduit à l'apparition d'un moment ferromagnétique faible :

$$\mathbf{m} \sim (P_z L_y, -P_z L_x, 0) \quad \text{ou encore} \quad \mathbf{m} \sim P_z (L_y, -L_x, 0)$$

Ceci ne contredit pas le théorème sur l'impossibilité qu'un moment ferromagnétique faible coexiste avec un effet magnétoélectrique dans un composé antiferromagnétique. En effet, ce théorème concerne les composés de structure cristalline centrosymétrique alors que BiFeO<sub>3</sub> est non-centrosymétrique.

Si l'on choisit un repère tel que l'axe y est suivant la direction [1-10] (vecteur  $\mathbf{q}$  de propagation magnétique), les composantes du moment ferromagnétique faible  $\mathbf{m}$  qui est perpendiculaire au plan contenant les vecteurs  $\mathbf{P}_z$  et  $\mathbf{L}$ , sont :

$$\mathbf{m} \sim P_z (L_y, 0, 0)$$

Il s'ensuit que le moment ferromagnétique est proportionnel au sinus de l'angle  $\theta$  entre la polarisation et le vecteur antiferromagnétique:

$$m \sim PL \sin \theta$$

Il est maximum quand le vecteur antiferromagnétique  $\mathbf{L}$  est perpendiculaire à  $\mathbf{P}$  et nul quand le vecteur  $\mathbf{L}$  est parallèle à  $\mathbf{P}$ .

La figure 2 montre que l'organisation en spirale cycloïdale des moments magnétiques du Fe<sup>3+</sup> conduit à un moment ferromagnétique moyen nul sur une période. Si on se déplace suivant le vecteur  $\mathbf{q}$ , le moment ferromagnétique faible est d'abord positif, il s'annule à la demi-période puis devient négatif. La figure 3 montre la variation du moment ferromagnétique faible dans le plan perpendiculaire au plan contenant les vecteurs  $\mathbf{P}_z$  et  $\mathbf{L}$ .

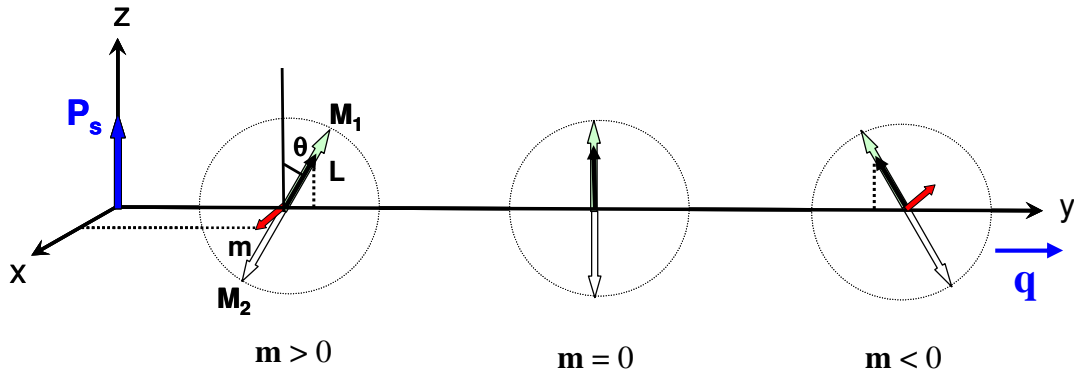


Figure 2 : Moment ferromagnétique faible  $\mathbf{m}$  issu de l'interaction magnétoélectrique.

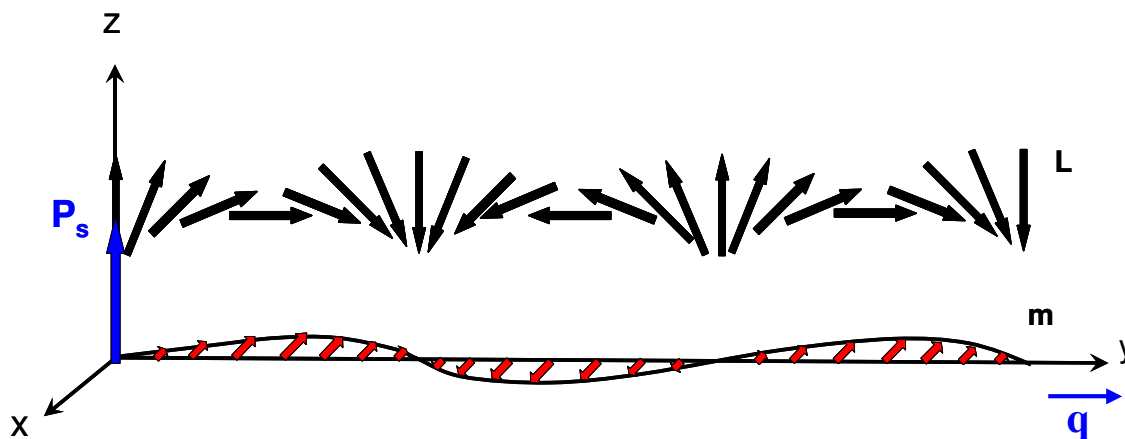


Figure 3 : Variation du moment ferromagnétique faible  $\mathbf{m}$  en fonction de l'orientation du vecteur  $\mathbf{P}$  par rapport au vecteur  $\mathbf{L}$  qui tourne en décrivant une cycloïde.

Pour mesurer ce moment ferromagnétique par des mesures macroscopiques, il est donc nécessaire de supprimer la cycloïde. Par exemple, en appliquant un champ magnétique élevé (20T) le long de la direction  $[010]_{\text{cub}}$ , Yu. Popov et al. ont supprimé la cycloïde et estimé le moment ferromagnétique à 0.25 emu/g c'est-à-dire environ  $0.17 \mu_B/\text{Fe}$  <sup>7</sup>. Une autre idée est de substituer le Bi par du Dy et c'est ce que nous avons choisi de faire. Nous avons réussi à synthétiser des petits monocristaux substitués au dysprosium, sur lesquels des mesures magnétoélectriques sont prévues.

## II - Mesure d'aimantation sous champ électrique au magnétomètre SQUID

Le but de cette étude a été de vérifier si la structure antiferromagnétique de  $\text{BiFeO}_3$  est affectée par l'application d'un champ électrique. Pour cela, nous avons mesuré les courbes d'aimantation  $M(H)$  en fonction de différents champs électriques appliqués et également mesuré l'aimantation à champ magnétique résiduel pour différents champs électriques.

Pour mener cette étude, nous avons adapté un dispositif nous permettant d'appliquer une tension aux bornes de l'échantillon placé dans l'enceinte du magnétomètre SQUID (Quantum Design du Laboratoire de Physique du Solide à l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de Paris (ESPCI)). La sensibilité du magnétomètre SQUID est très élevée et permet de mesurer des aimantations aussi faibles que  $10^{-9} \text{ A.m}^2$ .

### 1 - Dispositif

Nous avons introduit deux fils de cuivre gainés et tressés dans la canne de mesure du magnétomètre que nous avons isolé de l'air avec du silicone. Les fils localement dénudés ont été connectés à l'échantillon grâce à une résine époxy à l'argent appliquée sur chaque face du cristal. La tension est alors appliquée perpendiculairement au plan de la plaquette  $(010)_{\text{cub}}$ . Les fils ont été prolongés jusqu'au bout de la paille porte-échantillon afin d'éviter toute discontinuité dans le flux magnétique lors de l'arrachement entre les bobines. Les deux fils de cuivre ont été isolés à leurs extrémités grâce à du vernis General Electrics afin d'éviter le court-circuit entre les deux fils.

Dans un tel dispositif, le champ magnétique peut être appliqué soit dans le plan de la plaquette monocristalline soit perpendiculairement (Figure 4-a). L'orientation du cristal étant connue, nous pouvons appliquer le champ dans les deux géométries :  $\mathbf{H} // [-101]$  et  $\mathbf{H} // [010]$  (Figure 4-b). Nous disposons donc de deux configurations pour l'étude magnétoélectrique :  $\mathbf{H} \perp \mathbf{E}$  et  $\mathbf{H} // \mathbf{E}$  (Figure 4-a).

L'étude par diffraction des neutrons sur un monocristal de BiFeO<sub>3</sub> présentée à la fin de ce chapitre nous a permis de connaître l'orientation du plan de rotation de la cycloïde (-12-1) par rapport au plan de la plaquette (010) et donc par rapport aux champs électriques et magnétiques que nous avons appliqués. Dans la première configuration, le champ magnétique est appliqué dans le plan de la cycloïde alors que dans la deuxième configuration, le champ magnétique fait un angle de 54° avec le plan de la cycloïde.

Il nous est donc possible d'étudier l'influence du champ électrique sur les courbes d'aimantation mais également de voir si l'orientation du champ magnétique par rapport au plan de la cycloïde affecte la susceptibilité antiferromagnétique.

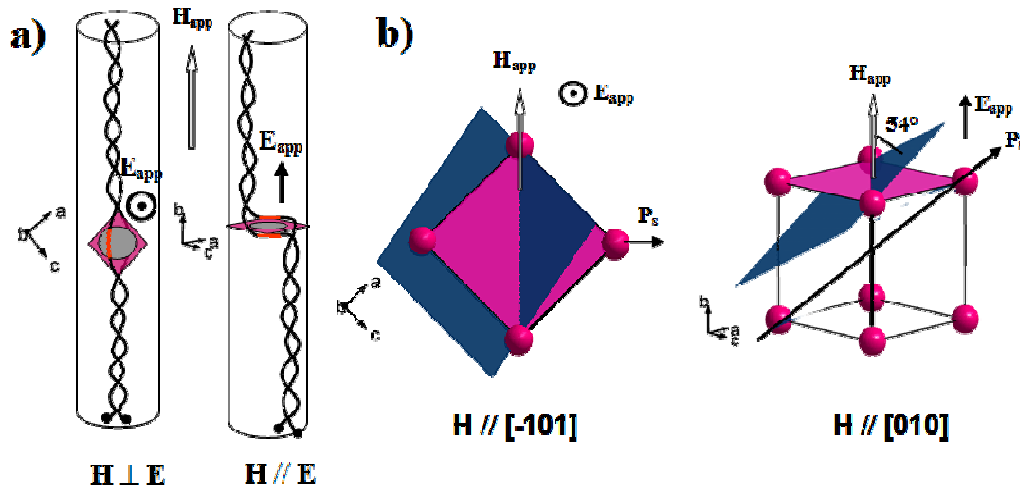


Figure 4 : (a) Orientation de la plaquette monocristalline par rapport aux champs magnétique et électrique appliqués dans les deux configurations :  $\mathbf{H} \perp \mathbf{E}$  et  $\mathbf{H} // \mathbf{E}$ . (b) Orientation du plan de rotation de la cycloïde (-12-1) par rapport au plan de la plaquette (010) (voir l'étude par diffraction des neutrons en fin de chapitre). Dans ces conditions, le champ magnétique a été appliqué dans deux directions :  $\mathbf{H} // [-101]$  ( $\mathbf{H}$  dans le plan de la cycloïde) et  $\mathbf{H} // [010]$  ( $\mathbf{H}$  à 54° du plan de la cycloïde).

## 2 - Mesures et résultats

### a - Courbes d'aimantation en fonction de l'orientation du champ magnétique appliqué

La figure 5 montre les deux courbes d'aimantation  $M(H)$  à 300K entre 0 et 1T correspondant à deux orientations du champ magnétique par rapport au plan de la cycloïde : l'orientation  $\mathbf{H} // [-101]$  (dans le plan de la cycloïde) et  $\mathbf{H} // [010]$  (à  $54^\circ$  du plan de la cycloïde).

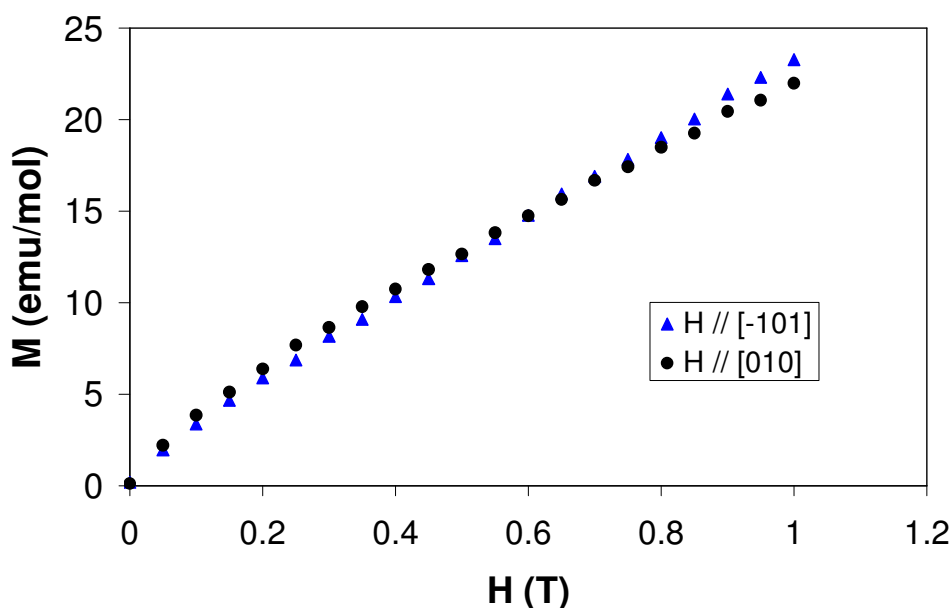


Figure 5 : Courbes d'aimantation  $M(H)$  à 300K correspondant aux deux orientations du champ magnétique par rapport au plan de la cycloïde. Précision de mesure  $\sim 0,5$  emu/mol.

Les deux courbes d'aimantation présentent une dépendance quasi-linéaire en champ, caractéristique d'un composé antiferromagnétique. On peut noter une très légère courbure des deux droites, un peu plus accentuée pour la courbe  $M(H)$  avec  $\mathbf{H} // [010]$  que pour la courbe avec  $\mathbf{H} // [-101]$ . Notons que la précision de mesure s'élève à 0,5 emu/mol.

Nous pouvons également noter que les deux courbes se croisent autour de 0.5T. Nous constatons que ce champ est de l'ordre du champ critique pour lequel l'effet magnétoélectrique atteint son maximum<sup>1</sup>.

Enfin, à 1T, on observe un écart entre les deux droites d'environ 8%. La susceptibilité antiferromagnétique n'est donc pas équivalente pour les deux orientations du champ magnétique. Il semble que lorsque le champ magnétique est appliqué dans le plan de la plaquette ( $\mathbf{H} // [-101]$ ), il est un peu plus facile d'aimanter le système que lorsque le champ fait un angle avec ce plan ( $\mathbf{H} // [010]$ ). La susceptibilité antiferromagnétique est donc plus élevée dans le cas où  $\mathbf{H} // [-101]$ . Nous pensons effectivement que dans nos monocristaux de  $\text{BiFeO}_3$ , le plan d'aimantation facile est le plan contenant les moments magnétiques, c'est-à-dire le plan (-12-1). Ceci est cohérent avec l'étude de M. Mostovoy, qui explique l'origine de la ferroélectricité dans les composés multiferroïques de structure magnétique en spirale et montre que le plan d'aimantation facile dans les structures cycloïdales est le plan de rotation des moments magnétiques<sup>8</sup>.

**b - Courbes d'aimantation en fonction du champ électrique appliqué**

Pour les deux mesures qui suivent, le champ magnétique a été appliqué perpendiculairement au plan de la plaquette ( $\mathbf{H} // [010]$ ), c'est-à-dire parallèlement au champ électrique ( $\mathbf{H} // \mathbf{E}$ ). Malheureusement, nous n'avons pas pu tester l'autre configuration ( $\mathbf{H} \perp \mathbf{E}$ ), le cristal s'est brisé lors de la manipulation.

La figure 6 montre les courbes d'aimantation  $M(H)$  à 300K entre 0 et 1T pour différents champs électriques appliqués. Pour chaque tension appliquée, nous avons mesuré le courant qui traverse l'échantillon. Le cristal dont nous disposons ne nous a pas permis d'appliquer de forts champs électriques à cause des courants de fuite trop importants qui augmentent durant la mesure. Grâce aux mesures électriques que nous avons effectuées sur les cristaux de  $\text{BiFeO}_3$ , nous avons estimé que le courant critique pour lequel il se crée un échauffement par effet Joule est de l'ordre de 40nA. Dans cette série de mesures, nous avons évité d'atteindre ce courant car l'échauffement entraîne une diminution de l'aimantation indépendante de tout effet magnétoélectrique. Or, au-delà de +5kV/cm et en dessous de -15kV/cm, les courants dérivent assez vite à quelques centaines de nA. Nous avons donc testé trois valeurs de champs électriques : +5kV/cm, -10kV/cm puis -15kV/cm (de l'ordre du champ coercitif).

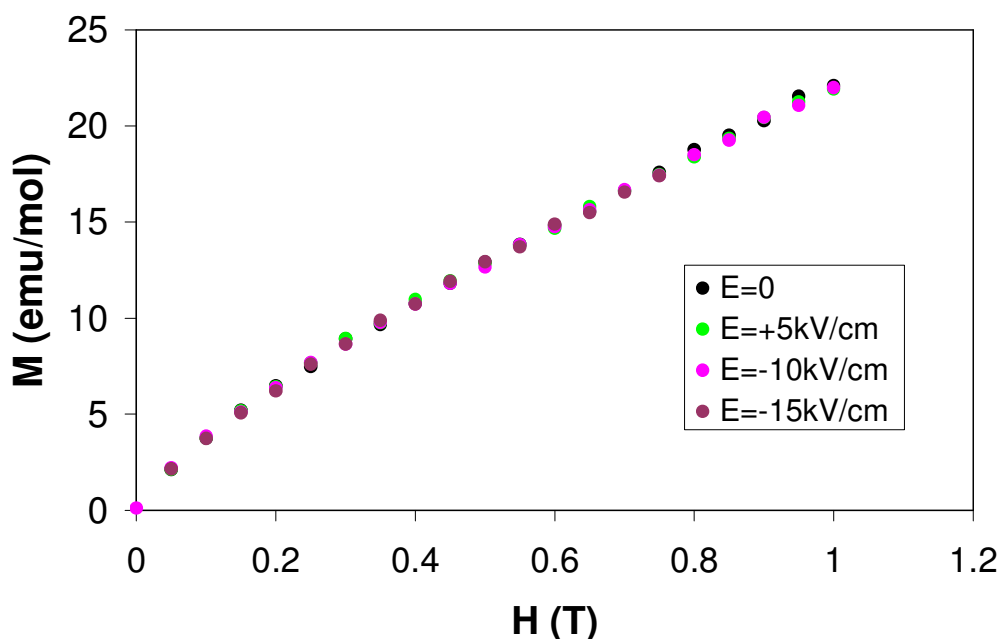


Figure 6 : Courbes d'aimantation  $M(H)$  à 300K entre 0 et 1T pour différents champs électriques appliqués.

La superposition des quatre courbes d'aimantation pour différents champs électriques montrent que dans cette configuration ( $\mathbf{H} // \mathbf{E}$ ) et pour ces valeurs de champ électrique, il n'y a pas d'effet notable du champ électrique sur la susceptibilité antiferromagnétique. D'autres essais sont prévus pour tester l'autre configuration  $\mathbf{H} \perp \mathbf{E}$  et appliquer des champs électriques plus élevés.

La figure 7 montre la variation de l'aimantation dans le champ magnétique résiduel ( $\sim 40\text{G}$ ) à  $5\text{K}$  ainsi que la température au niveau de l'échantillon en fonction du champ électrique appliqué. A cette température, les courants de fuite sont très faibles et nous avons pu appliquer des champs électriques plus élevés qu'à  $300\text{K}$ . Cependant, en champs électriques négatifs, à partir de  $-40\text{kV/cm}$ , les courants de fuites deviennent trop importants, il y a échauffement par effet Joule s'accompagnant d'une diminution de l'aimantation.

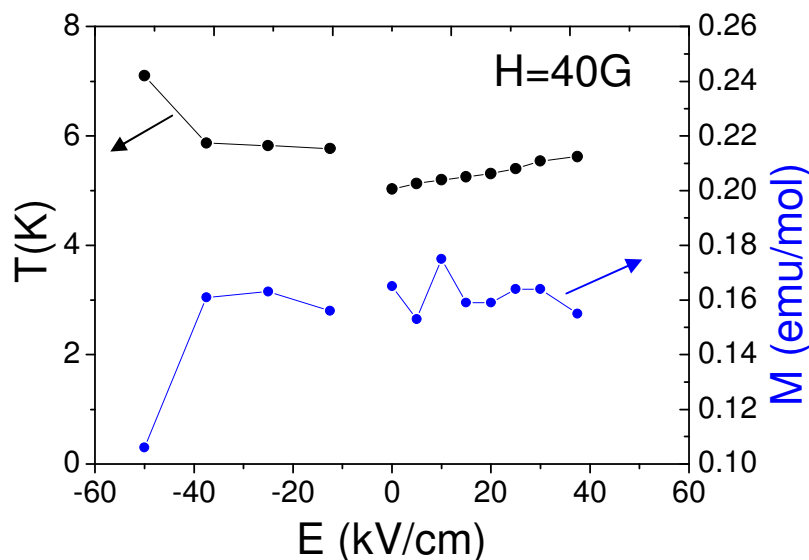


Figure 7 : Variation de l'aimantation dans le champ magnétique résiduel ( $\sim 40\text{G}$ ) à  $5\text{K}$  ainsi que de la température au niveau de l'échantillon en fonction du champ électrique appliqué.

La figure 7 montre qu'à  $5\text{K}$ , l'aimantation dans le champ résiduel (corrigée des effets de température) n'est pas affectée par le champ électrique.

### 3 - Conclusion

Les premières mesures d'aimantation au magnétomètre SQUID sous champ électrique ne nous ont pas permis de conclure sur la présence d'un effet magnétoélectrique. Cependant, nous n'avons pas testé toutes les configurations possibles et les mesures par diffraction de neutrons effectuées après ces mesures montre que la configuration utilisée ( $\mathbf{H} \parallel \mathbf{E}$ ) est peu favorable pour l'observation d'un effet magnétoélectrique, car les champs  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{H}$  font le même angle par rapport au plan de la cycloïde si l'on considère que les deux domaines ferroélectriques les plus probables sont ceux dont les polarisations électriques font un angle de  $71^\circ$  (voir figure 28).

De plus, au moment de la mesure, nous ne disposions pas de monocristaux aussi résistifs que ceux qui nous ont permis d'obtenir les cycles d'hystérésis à température ambiante. Nous projetons d'autres mesures sur des monocristaux plus résistifs afin approfondir cette étude.

Par ailleurs, les mesures que nous avons faites sur les monocristaux orientés nous ont permis d'observer une manifestation de l'anisotropie magnétocristalline en fonction de l'orientation du champ magnétique appliqué par rapport à la cycloïde.





## IV - Mesure de la constante diélectrique en fonction du champ magnétique

Le but de cette étude est d'étudier l'influence du champ magnétique sur la susceptibilité électrique ou "constante diélectrique". Dans un premier temps, je redéfinirai les principales caractéristiques de la constante diélectrique d'un matériau, puis je ferai un bref historique des mesures de constante diélectrique faites sur le composé BiFeO<sub>3</sub>, enfin, je présenterai nos résultats concernant l'étude de l'influence du champ magnétique sur la constante diélectrique à température ambiante.

### 1 - Quelques rappels

La constante diélectrique d'un matériau caractérise la redistribution locale des charges liées sous l'action d'un champ électrique appliqué. Elle reflète donc la variation de la polarisation induite par le champ électrique ainsi que les faibles déplacements des parois de domaines. L'amplitude de la constante diélectrique est caractéristique d'un matériau.

Le principe de mesure d'une susceptibilité est basée sur la mesure de la réponse à une perturbation électrique faible. C'est pourquoi nous utilisons une faible tension alternative. La réponse du matériau diélectrique à la fréquence d'excitation dépend de la nature des porteurs de charge. A basse fréquence, la réponse est due aux dipôles, aux ions et aux électrons tandis qu'à haute fréquence, la réponse est essentiellement due aux électrons.

La mesure consiste à placer un matériau diélectrique entre deux plaques métalliques chargées, planes et parallèles. La valeur de la capacité  $C$  du matériau mis sous la forme d'un condensateur est reliée à la constante diélectrique  $\epsilon$  par la relation suivante :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{d}$$

où  $S$  est la surface des plaques,  $d$  la distance entre elles,  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide ( $10^{-9}/36\pi$ ).

On mesure l'impédance du circuit ainsi constitué à l'aide d'un impédance-mètre (LCR-mètre). L'impédance réelle de l'échantillon se décompose en une capacité  $C_e$  et une résistance de pertes diélectriques  $R_p$  en série. L'impédance  $Z$  vaut:

$$Z = R_p + 1/jC_e\omega$$

La tangente de perte est définie ainsi:

$$\tan \delta = C_e R_p \omega$$

Dans le monocristal de BiFeO<sub>3</sub>, la résistance de perte est très faible, il n'y a pas de pertes diélectriques dans le cristal. L'impédance devient alors :

$$Z = 1/jC_e\omega$$

## 2 - Historique<sup>9</sup>

L'étude de la constante diélectrique en fonction de la fréquence à température ambiante ont montré une valeur constante de  $\epsilon$  (de l'ordre de 40) de 10 kHz à 10 MHz puis une diminution de  $\epsilon$  de 10 MHz à 10GHz.

Une autre étude en fonction de la fréquence à température ambiante a montré entre 10 et 100 Hz, des effets de relaxation, entre 1 kHz et 1 MHz, une valeur presque constante de  $\epsilon$  (de l'ordre de 140).

Les études de la constante diélectrique de  $\text{BiFeO}_3$  en fonction de la température sont résumées ici :

- $20 < T < 800^\circ\text{C}$  à 34 et 58 MHz : maximum de  $\epsilon$  (de l'ordre de 150 à 200) autour de  $430^\circ\text{C}$ . L'amplitude de la constante diélectrique au maximum du pic diminue quand la fréquence augmente.
- $0 < T < 650^\circ\text{C}$  à 300MHz : anomalie de  $\epsilon$  (de l'ordre de 40) à  $370^\circ\text{C}$  proche de la température de Néel
- $20 < T < 880^\circ\text{C}$  à 10 GHz : anomalie de  $\epsilon$  (de l'ordre de 150) à  $850^\circ\text{C}$  attribuée à température de transition ferroélectrique. Les valeurs de la constante diélectrique à cette fréquence sont faibles.

## 3 - Mesures et résultats

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un impédance-mètre (LCR mètre) commercial (INSTEK LCR-819). Cet appareil permet de mesurer des capacités comprises entre  $10^{-5}\text{pF}$  et  $99999\text{ }\mu\text{F}$  à des fréquences comprises entre 12 Hz et 100 kHz. Une étude préalable réalisée à température ambiante a montré que la capacité de  $\text{BiFeO}_3$  est indépendante de la fréquence d'excitation entre 500Hz et 80kHz, nous avons alors choisi de mesurer la constante diélectrique à 10 kHz.

L'échantillon, un monocristal de  $\text{BiFeO}_3$  de surface  $S \sim 1,1\text{mm}^2$  et d'épaisseur  $d \sim 40\text{ }\mu\text{m}$  est mis sous la forme d'un condensateur par l'application de deux électrodes à base de résine époxy à l'argent sur chaque face du cristal. Pour une mesure "en 4 fils", nous avons collé deux fils d'or sur chaque électrode. Ces fils sont connectés à l'âme de 4 câbles coaxiaux dont la masse est commune afin d'assurer le blindage du système.

La canne de mesure est ensuite insérée dans un cryostat Oxford qui permet d'effectuer des mesures en température comprises entre 1.4K et 300K. Une bobine supraconductrice installée au fond du cryostat permet d'appliquer un champ magnétique jusqu'à 8T.

Dans la configuration du dispositif, le champ magnétique a été appliqué perpendiculairement au plan de la plaquette (010).

La figure 9 montre la variation de la constante diélectrique à température ambiante en fonction du champ magnétique appliqué de 0 à 8T en appliquant une tension alternative de 1V à une fréquence de 10 kHz.

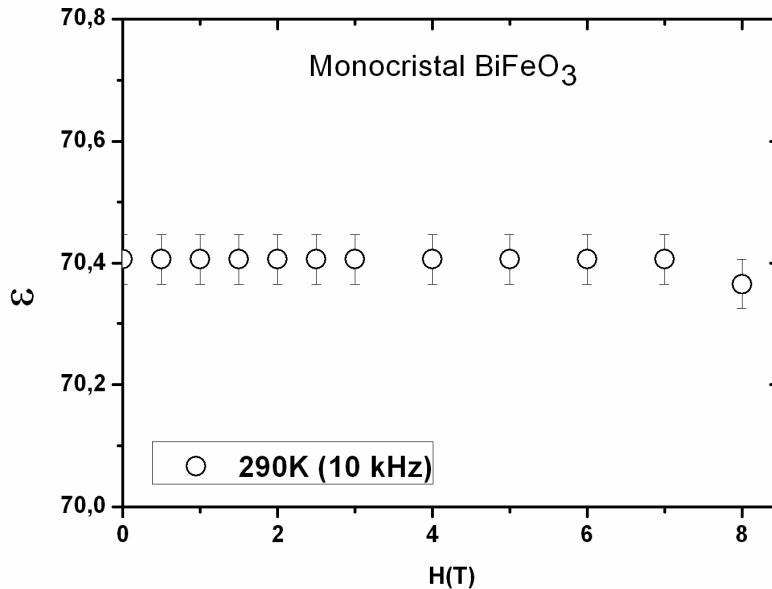


Figure 9 : Variation de la constante diélectrique à température ambiante en fonction du champ magnétique appliqué de 0 à 8T en appliquant une tension alternative de 1V à une fréquence de 10 kHz.

La figure 9 ne montre aucun effet du champ magnétique sur  $\epsilon$  dans la gamme de champ  $0 < H < 8\text{T}$  à température ambiante et à cette fréquence d'excitation de 10kHz. Notons que la constante diélectrique à température ambiante et dans cette gamme de fréquence est du même ordre de grandeur que celle mesurée précédemment.

## V - Conclusion des trois mesures magnétoélectriques

Les mesures présentées dans ces trois paragraphes peuvent paraître décevantes, cependant, nous envisageons d'approfondir chacune de ces études en améliorant les nombreuses conditions d'expérience.

Premièrement, les cristaux utilisés pour ces mesures n'étaient pas aussi résistifs que ceux que nous utilisons récemment pour mesurer des cycles de polarisation à température ambiante. L'utilisation de cristaux plus résistifs nous permettra d'appliquer des champs électriques plus élevés et ainsi d'atteindre le champ coercitif, là où nous espérons voir les modifications les plus importantes, par exemple sur la susceptibilité électrique. En effet, celle-ci est sensible au mouvement des parois, il serait donc intéressant d'effectuer des mesures de  $\epsilon$  en fonction de la fréquence et en fonction du champ électrique et d'appliquer un champ magnétique sur des éventuelles anomalies de  $\epsilon$ .

Deuxièmement, nous envisageons de renouveler les mesures au magnétomètre SQUID en appliquant des champs magnétiques plus élevés (jusqu'à 5T) couplés à des champs électriques également plus élevés. Des mesures en champ magnétique intense sont également

prévues pour étudier le couplage magnétoélectrique au-dessus du champ de spin-flop. Il serait intéressant par exemple d'étudier si le basculement des plans antiferromagnétiques sous champ magnétique, entraîne le basculement de la polarisation électrique.

Enfin, les mesures par diffraction des neutrons présenté ci-après nous ont permis de connaître l'orientation de la cycloïde dans le monocristal de  $\text{BiFeO}_3$ . Nous connaissons à présent les directions intéressantes et nous sommes en mesure d'orienter correctement le cristal pour l'étude magnétoélectrique. Nous pourrions alors approfondir l'étude de la susceptibilité parallèlement et perpendiculairement au plan de la cycloïde et son évolution lorsque la polarisation est retournée.

## VI - Etude magnétoélectrique par diffraction de neutrons sur un monocristal de $\text{BiFeO}_3$ à température ambiante.

Des études antérieures faites en diffraction de neutrons sur poudre (avec un diffractomètre à Temps de Vol de haute résolution) ont montré que l'ordre magnétique du composé  $\text{BiFeO}_3$  était caractérisé par une structure antiferromagnétique de type G ( $T_N = 643\text{K}$ ) avec une organisation en spirale cycloïdale des moments magnétiques du  $\text{Fe}^{3+}$  de période  $640 \text{ \AA}$ <sup>10</sup>. Cependant, il est bien connu, que la détermination d'une structure magnétique modulée par diffraction de neutrons sur poudre n'est pas unique. La question a été soulevée récemment. Il a en effet été proposé deux autres modèles de structure magnétique dans le cas de  $\text{BiFeO}_3$  pouvant présenter le même spectre de poudre en diffraction de neutrons que le modèle cycloïdal (Figure 10-a). Il s'agit du modèle cycloïdal avec une déformation elliptique (Figure 10-b) et du modèle sinusoïdal de type onde de densité de spin SDW (Figure 10-c)<sup>11</sup>.

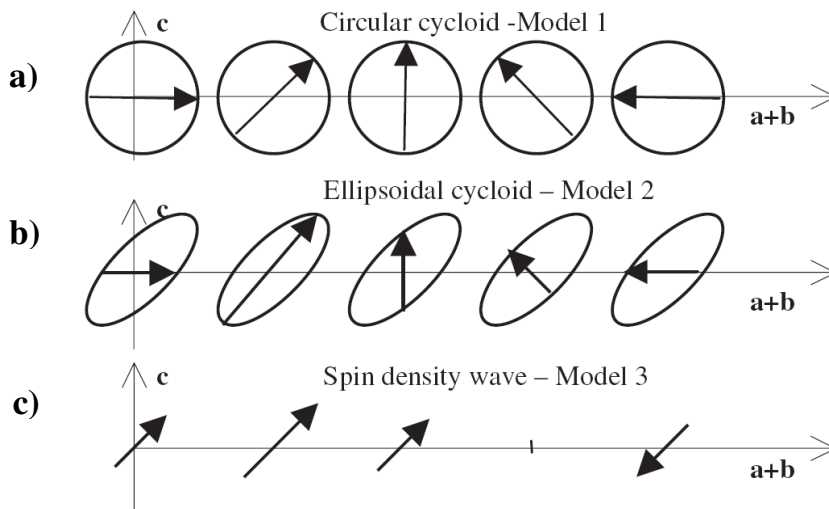


Figure 10 : Les trois modèles de structures magnétiques modulées pour le composé  $\text{BiFeO}_3$  proposés à partir des mesures de diffraction des neutrons sur poudre<sup>11</sup>. Les flèches représentent les moments magnétiques du  $\text{Fe}^{3+}$  qui tournent selon la direction de propagation  $\mathbf{a+b}$  (dans le système hexagonal). La période de la spirale est volontairement réduite pour les besoins de la représentation.

(a) Modèle cycloïdal circulaire

(b) Modèle cycloïdal avec déformation elliptique

(c) Modèle sinusoïdal (onde de densité de spin).

Il est très important de clarifier l'ambiguïté qui existe concernant la structure magnétique du composé  $\text{BiFeO}_3$ . En effet des modèles récents de couplage magnétoélectrique montrent que si la polarisation électrique  $\mathbf{P}$  est compatible avec des structures magnétiques cycloïdale et elliptique, elle ne l'est pas avec la structure sinusoïdale<sup>12,8</sup>. Une autre conséquence importante de la présence d'une structure magnétique modulée de type cycloïdal est l'absence d'effet magnétoélectrique linéaire<sup>6</sup>.

Dans une première partie, je détaillerai les conditions expérimentales utilisées pour la mise en évidence des structures nucléaire et magnétique ainsi que pour l'étude magnétoélectrique.

Dans une deuxième partie, je montrerai que la structure nucléaire de  $\text{BiFeO}_3$  obtenue par diffraction de neutrons sur un monocristal monodomaine ferroélectrique/ferroélastique est identique à celle obtenue par diffraction des rayons X à température ambiante.

Dans une troisième partie, je présenterai les résultats de l'étude de la structure magnétique de  $\text{BiFeO}_3$  par diffraction de neutrons sur monocristal qui nous a permis de valider un des trois modèles proposés par I. Sosnowska suite à une étude en diffraction de neutrons sur poudre.

Enfin, dans une quatrième partie, je détaillerai les résultats des mesures magnétoélectriques que nous avons effectuées par diffraction des neutrons sous champ électrique à température ambiante. Je montrerai que l'application d'un champ électrique de sens opposé à la polarisation électrique de l'unique domaine présent conduit à une modification des domaines ferroélectriques/ferroélastiques mais également des domaines antiferromagnétiques.

## 1 - Partie expérimentale

Dans les articles publiés auparavant, la description de la structure magnétique a été donnée dans le système hexagonal. Dans le cas d'un échantillon monodomaine électrique, cette description reste simple. Cependant, dans le cas où l'échantillon possède plusieurs domaines ferroélastiques, la description hexagonale devient compliquée et inadaptée. Nous avons donc choisi d'utiliser le système pseudo-cubique dans toute notre étude magnétoélectrique par diffraction de neutrons.

L'étude par diffraction de neutrons a été faite sur deux monocristaux millimétriques de  $\text{BiFeO}_3$  synthétisés par la méthode des flux décrite précédemment. La face la plus développée correspond au plan (010). Nous avons vérifié que les cristaux sélectionnés étaient monodomaine polaire au microscope optique en lumière polarisée. Le premier cristal (Cristal 1) de dimension  $2 \times 3 \times 0.05 \text{ mm}^3$  a été utilisé pour des expériences préliminaires sous champ électrique à basse résolution. Le deuxième cristal (Cristal 2) de dimension  $1.4 \times 1.4 \times 0.04 \text{ mm}^3$  a été utilisé pour l'affinement des structures magnétiques et nucléaires et pour des expériences sous champ électrique à haute résolution.

Les études en diffraction de neutrons ont été effectuées sur le diffractomètre neutrons à 4 cercles Super-6T2 au réacteur 14 MW ORPHEE du Laboratoire Léon Brillouin, CEA/CNRS Saclay<sup>13</sup>. La vérification de la distribution des domaines ferroélectriques, de même que la majeure partie des expériences préliminaires sous champ électrique ont été faites sur le Cristal 1 à l'aide d'un faisceau de neutrons de longueur d'onde  $1.4 \text{ \AA}$  sélectionné par un monochromateur de Graphite Pyrolytique et un détecteur de type PSD (Position Sensitive Detector) dans sa configuration standard. Les mesures d'intensité intégrées et l'étude de la

structure magnétique ont été effectuées sur le Cristal 2 à l'aide d'un faisceau de neutrons de 2.345 Å et un détecteur en configuration monocompteur avec des systèmes additionnels de fentes afin d'optimiser au maximum la résolution de l'instrument.

Pour chaque cristal, nous avons effectué deux types de mesures différentes :

- Premièrement, pour déterminer qualitativement la distribution des satellites magnétiques et observer leur changement sous l'application du champ électrique, nous avons effectué des scans réguliers dans l'espace réciproque autour des deux raies magnétiques parmi les plus intenses : les raies (1/2,-1/2,1/2) et (1/2,1/2,1/2) avec une très bonne résolution angulaire dans le plan horizontal (0.1°) comme dans le plan vertical (0.15°). Pour atteindre cette résolution, des fentes de 3x3mm<sup>2</sup> ont été installées à une distance de 800 mm avant et après l'échantillon. Ces mesures nous permettent d'observer le changement d'intensités de chaque satellite même si l'intensité n'est pas optimisée. Dans ces conditions de résolution, le faible volume de l'échantillon ne nous permet pas d'obtenir les intensités intégrées de chaque satellite individuellement.

- Deuxièmement, nous avons effectué des  $\omega$ -scans très larges autour des raies nucléaires interdites qui donnent lieu aux satellites magnétiques, dans une configuration où le détecteur est grand ouvert et où l'on retire les fentes de collimation. Ceci nous a permis d'obtenir l'intensité intégrée de ce que nous appellerons les « raies magnétiques » qui représentent en fait la somme des intensités intégrées de tous les satellites autour d'un point de réseau magnétique réciproque. Ces intensités intégrées ont été utilisées pour l'affinement des différents modèles de structure magnétique.

## 2 - Structure nucléaire de BiFeO<sub>3</sub>

La vérification de la distribution des domaines ferroélectriques a été faite en centrant 4 paires de Friedel de la réflexion de Bragg de type (111). Dans les deux cristaux, la paire de réflexion (111) présente un angle de diffraction légèrement différent des autres paires (1-11), (-111) et (11-1). Cet angle correspond bien à la distorsion rhomboédrique de la maille pérovskite de BiFeO<sub>3</sub>. Aucun autre dédoublement notable n'a été observé pour ces réflexions, confirmant que le cristal ne possède pas de domaines ferroélastiques dans lesquels la polarisation est orientée à 71° ou 109° de l'axe de polarisation initiale [111].

L'affinement des paramètres de maille et de la matrice d'orientation à partir de 15-20 réflexions centrées donne les paramètres de maille suivant :  $a_{\text{hex}}=5.567(8)\text{\AA}$  et  $c_{\text{hex}}=13.86(5)\text{\AA}$ , en bon accord avec les paramètres déterminés par diffraction des rayons X sur les monocristaux du même batch ( $a_{\text{hex}}=5.571\text{\AA}$  et  $c_{\text{hex}}=13.858\text{\AA}$ ) et avec les paramètres déterminés antérieurement par F. Kubel et H. Schmid également sur monocristaux ( $a_{\text{hex}}=5.579\text{\AA}$ ,  $c_{\text{hex}}=13.869\text{\AA}$ )<sup>14</sup>.

Les intensités intégrées de 28 réflexions de Bragg ont été collectées à température ambiante à l'aide d'un faisceau de neutrons de longueur d'onde 2.345Å. L'affinement par des techniques de moindres carrés en utilisant un jeu de facteurs de structure a donné les 4 paramètres atomiques suivants :  $z(\text{Fe})=0.215(5)\text{\AA}$ ,  $x(\text{O})=0.439(7)\text{\AA}$ ,  $y(\text{O})=0.029(12)\text{\AA}$ ,  $z(\text{O})=0.93(4)\text{\AA}$ , en accord avec les paramètres déterminés antérieurement par F. Kubel et H. Schmid également sur monocristaux ( $z(\text{Fe})=0.221\text{\AA}$ ,  $x(\text{O})=0.443\text{\AA}$ ,  $y(\text{O})=0.019\text{\AA}$ ,  $z(\text{O})=0.95\text{\AA}$ )<sup>14</sup>. Le facteur d'accord  $R_w(\text{F})$  correspondant à cet affinement est de 5.1%.

Comme la longueur d'onde des neutrons utilisée est grande 2.345Å, elle ne permet pas l'affinement des facteurs d'agitation thermique qui par conséquent, ont été pris dans la littérature<sup>14</sup>. Le facteur d'échelle obtenu dans l'affinement de structure nucléaire a été fixé dans l'affinement de la structure magnétique.

### 3 - Structure magnétique en spirale cycloïdale de BiFeO<sub>3</sub>

D'après le modèle proposé par I. Sosnowska<sup>10</sup>, qui est largement accepté actuellement, l'ordre magnétique du composé BiFeO<sub>3</sub> est caractérisé par une structure antiferromagnétique de type G avec une organisation en spirale cycloïdale des moments du Fe<sup>3+</sup> de longue période 640Å.

#### a - Modèle proposé par I. Sosnowska et al. à partir de données de diffraction de neutrons sur poudre<sup>10</sup>

Dans ce paragraphe et de même que dans l'article de I. Sosnowska et al., l'ensemble des indices est donné dans le système hexagonal. Afin de faciliter la comparaison avec notre étude décrite dans le système pseudo-cubique, une correspondance entre les deux descriptions est donnée dans la table 1.

Système d'axes	Hexagonal	Cube
Les 3 faces du cube	(1-12)	(100)
	(012)	(010)
	(-102)	(001)
Les 4 axes de la P <sub>s</sub>	[006]	[111]
	[0-22]	[1-11]
	[-222]	[-111]
	[202]	[11-1]
Les 3 directions possibles des satellites	[-210]	[-101]
	[110]	[01-1]
	[-120]	[-110]
Les 3 plans de rotation des moments magnétiques correspondants	(120)	(-12-1)
	(1-10)	(-1-12)
	(210)	(-211)
« Pics magnétiques » intenses	(003)	[1/2,1/2,1/2]
	(0-11)	[1/2,-1/2,1/2]

Table 1 : Table de correspondance entre les indices dans la maille hexagonale et ceux dans la maille pseudo-cubique.

Les raies magnétiques les plus intenses du spectre neutrons de BiFeO<sub>3</sub> sont les raies : (0-11)<sub>hex</sub>, (-111)<sub>hex</sub>, (101)<sub>hex</sub>, (003)<sub>hex</sub>, (1-15)<sub>hex</sub> et (-105)<sub>hex</sub>. La règle de sélection des raies magnétiques de BiFeO<sub>3</sub> est donnée par la condition :  $-h+k+l=3n$  où  $l$  est un indice impair, ceci correspond à une orientation antiparallèle des moments magnétiques du Fe<sup>3+</sup> de l'ordre antiferromagnétique de type G.

Les mesures par diffraction de neutrons à haute résolution ont montré que chacune de ces raies magnétiques sauf la (003)<sub>hex</sub> est dédoublée. Dans le réseau réciproque, on peut écrire pour chacune des raies magnétiques satellites la relation suivante :

$$\Gamma_{hkl}^{+/-} = \Gamma_{hkl} \pm \mathbf{q}$$

où  $|\Gamma_{hkl}| = 1/d_{hkl}$ ,  $\mathbf{q}$  est le vecteur de propagation magnétique. Le module du vecteur  $\mathbf{q}$  est inversement proportionnel à la période de la modulation.

Sur la figure 11, on peut voir la construction d'Ewald dans le cas où le plan (003)<sub>hex</sub> est mis en position de diffraction. C'est parce que la raie (003)<sub>hex</sub> n'est pas dédoublée en  $2\theta$  dans le spectre de diffraction sur poudre que les auteurs I. Sosnowska et al. montrent que nécessairement le vecteur  $\mathbf{q}$  est perpendiculaire à l'axe  $c_{hex}^*$  et donc contenu dans le plan hexagonal ( $a^*b^*$ ).

En effet, en diffraction de neutrons sur poudre, il n'est pas possible d'observer les satellites magnétiques autour de la raie (003)<sub>hex</sub> grâce à un scan en  $2\theta$  car les distances interréticulaires  $d_{hkl}$  sont identiques pour les six satellites (voir Figure 12). Par contre, en diffraction de neutrons sur monocristal, l'axe de rotation supplémentaire  $\omega$  permet d'amener les "nœuds" des satellites sur la sphère d'Ewald et ainsi de les mettre en position de diffraction. C'est ce que nous avons observé sur le monocristal de BiFeO<sub>3</sub>.

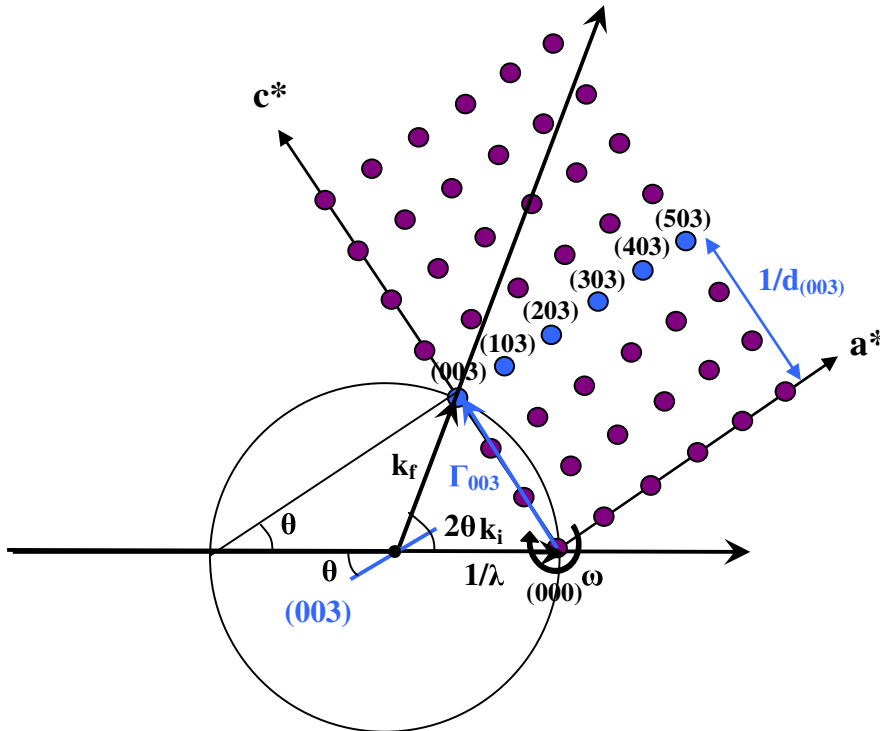


Figure 11 : Sphère d'Ewald qui représente le plan (003)<sub>hex</sub> mis en position de diffraction dans la maille réciproque hexagonale. Les angles  $\theta$  et  $\omega$  de diffraction sont représentés.



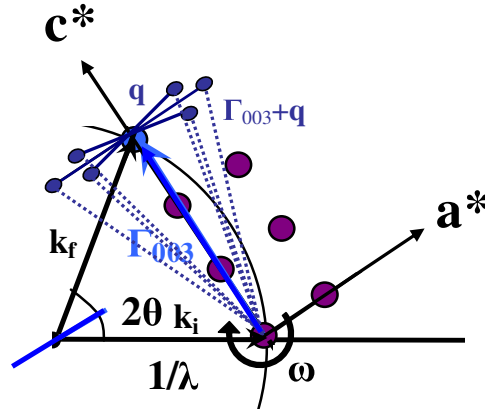


Figure 12 : Portion de la sphère d'Ewald de la figure 11 montrant les 6 satellites autour de la raie de Bragg  $(003)_{\text{hex}}$  dans la zone de Laue  $[001]$  d'ordre 3. Les 6 satellites sont à égal distance de l'origine (c'est-à-dire  $\Gamma_{hkl} + \mathbf{q}$ ). La rotation autour des axes  $\omega$ ,  $\chi$  et  $\varphi$  de l'appareil 4 cercles permet d'amener 1 des 6 satellites en position de diffraction sur la sphère d'Ewald.

L'affinement de la structure magnétique à partir des intensités intégrées de chacune des raies magnétiques a permis de déterminer le plan de rotation des moments magnétiques. En effet, en diffraction de neutrons, l'intensité diffractée est maximale quand le moment magnétique  $\mathbf{S}$  est perpendiculaire à  $\Gamma_{hkl}$ . L'analyse quantitative de l'intensité des raies de Bragg correspondant à différents  $\Gamma_{hkl}$  permet donc de déterminer l'orientation des moments magnétiques.

### Description de la structure magnétique dans le modèle hexagonal :

Dans le modèle décrit par I. Sosnowska et al. représenté sur la figure 13, les moments magnétiques du  $\text{Fe}^{3+}$  tournent dans un plan contenant la polarisation électrique  $\mathbf{P}_S$  et le vecteur de propagation  $\mathbf{q}$  de la cycloïde. D'après la symétrie d'ordre 3, il existe 3 plans de rotation équivalents :  $(1-10)_{\text{hex}}$ ,  $(100)_{\text{hex}}$  et  $(010)_{\text{hex}}$  et 3 vecteurs de propagation  $\mathbf{q}_1$ ,  $\mathbf{q}_2$  et  $\mathbf{q}_3$  dans les directions  $[110]_{\text{hex}}$ ,  $[2-10]_{\text{hex}}$  et  $[1-20]_{\text{hex}}$  contenus dans ces plans. Ces 3 vecteurs sont contenus dans le plan hexagonal ( $\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*$ ) et se trouvent donc perpendiculaires à la polarisation  $\mathbf{P}_S$ .

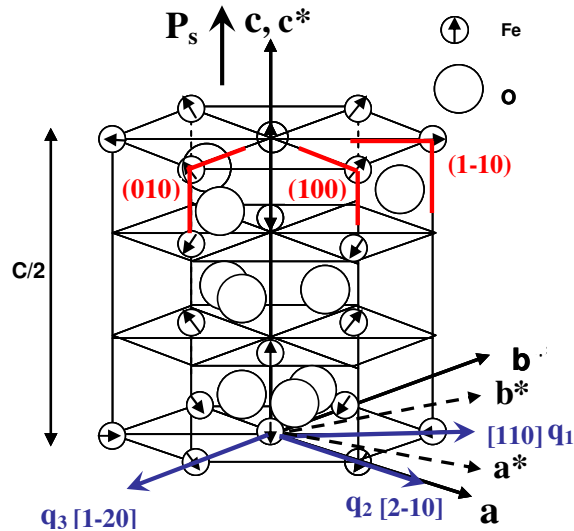


Figure 13 : Portion de la structure magnétique de  $\text{BiFeO}_3$  dans la maille hexagonale, seuls les ions oxygènes et fers sont représentés. Les flèches en noir indiquent la direction des moments du  $\text{Fe}^{3+}$  qui tournent dans le plan  $(1-10)_{\text{hex}}$ . Le vecteur de propagation  $\mathbf{q}_1$  contenu dans ce plan est dirigé suivant  $[110]_{\text{hex}}$ . La période de la spirale est volontairement réduite pour les besoins de la représentation<sup>10</sup>.

Les auteurs montrent que le vecteur  $\mathbf{q}$  peut être décrit par la relation suivante:

$$\mathbf{q} = \delta \mathbf{a}^* + \delta \mathbf{b}^* \text{ et par conséquent : } |\mathbf{q}| = \sqrt{3} \delta |\mathbf{a}^*|$$

où  $\delta |\mathbf{a}^*|$  et  $\delta |\mathbf{b}^*|$  sont les composantes de  $\mathbf{q}$  le long de  $\mathbf{a}_{\text{hex}}^*$  et  $\mathbf{b}_{\text{hex}}^*$ .

Dans cette notation, le vecteur  $\mathbf{q}$  a pour composante  $[\delta, \delta, 0]$  avec  $\delta = 0.0045$ .

$$|\mathbf{q}| = 0.00156 \text{ \AA}^{-1} \text{ d'où } \lambda_c \sim 640 \text{ \AA}$$

La période de la cycloïde d'environ 640Å est donc très grande et incommensurable avec la maille. Notons que de l'angle d'ouverture du cône qui passe par les 6 satellites autour de la raie (003)<sub>hex</sub> sur la figure 12 est fortement exagéré. En réalité, étant donné la très grande période de modulation de la cycloïde, l'angle est extrêmement faible et dans le meilleur des cas, il ne dépasse pas de 0.4°. C'est pourquoi, l'étude de la structure magnétique de BiFeO<sub>3</sub> nécessite les conditions de résolution angulaire extrêmes décrites dans le paragraphe précédent.

### **Description de la structure magnétique dans le modèle pseudo-cubique:**

Dans le modèle pseudo-cubique, les 3 plans de rotation équivalents par symétrie sont les plans (-12-1)<sub>cub</sub>, (-1-12)<sub>cub</sub> et (-211)<sub>cub</sub> (Figure 14-a) et les 3 vecteurs de propagation  $\mathbf{q}_1$ ,  $\mathbf{q}_2$  et  $\mathbf{q}_3$  correspondants sont suivant les directions [10-1]<sub>cub</sub>, [01-1]<sub>cub</sub> et [-110]<sub>cub</sub> (Figure 14-b). Ces 3 vecteurs de propagation sont contenus dans le plan (111)<sub>cub</sub> et se trouvent donc perpendiculaires à la polarisation  $\mathbf{P}_s$ .

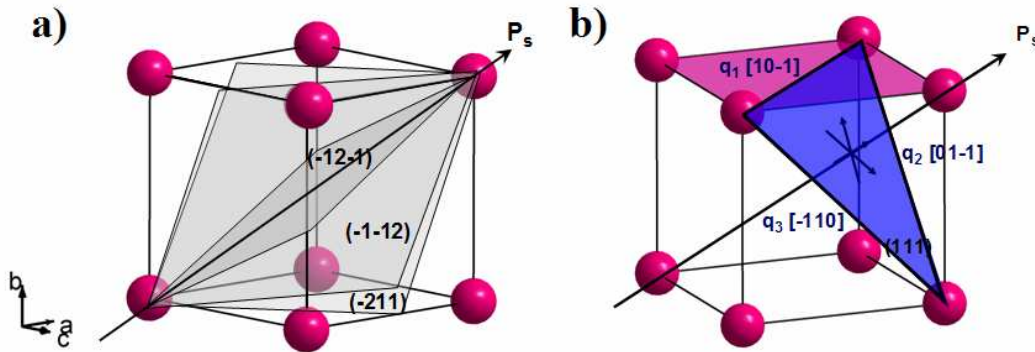


Figure 14 : Représentation des 3 plans de rotations des moments magnétiques du Fe<sup>3+</sup> dans le système pseudo-cubique (a) et des 3 vecteurs de propagation correspondants contenus dans le plan (111) et par conséquent perpendiculaires à la polarisation spontanée  $\mathbf{P}_s$  (b). Le plan de la plaquette monocristalline (010) est représenté en rouge.

En absence de champs extérieurs, les trois vecteurs de propagation  $\mathbf{q}$  correspondant à trois types de domaines antiferromagnétiques sont énergétiquement équivalents. Par conséquent, dans les échantillons polycristallins (ainsi que dans de très gros monocristaux), au-dessous de  $T_N$  les trois types de cycloïde sont présents de manière équiprobable. C'est pourquoi, l'étude par diffraction des neutrons sur poudre n'a pas permis de trancher entre un modèle cycloïdal circulaire et les deux autres modèles : le modèle cycloïdal avec une déformation elliptique et un modèle d'onde de densité de spin<sup>11</sup>.

### **b - Mise en évidence d'un domaine antiferromagnétique unique sur un monocristal de $\text{BiFeO}_3$**

La diffraction des neutrons sur un monocristal permet dans certains cas de déterminer la ou les direction(s) de la cycloïde présente(s) et par conséquent de vérifier si le cristal est magnétiquement monodomaine à l'issue de la synthèse.

Dans une description simpliste, une cycloïde magnétique dans le réseau direct est caractérisée par l'apparition de deux satellites dans le réseau réciproque à  $+\mathbf{q}$  et  $-\mathbf{q}$  du pic de Bragg correspondant. La figure 15 représente les 3 paires de satellites de diffraction qui peuvent se manifester autour des raies nucléaires interdites (dans un antiferromagnétique de type G, les pics de type  $\{1/2, 1/2, 1/2\}$  sont purement magnétiques) dans un cristal monodomaine ferroélastique/ferroélectrique. Par exemple, les cercles en noir apparaissent en présence d'un domaine antiferromagnétique correspondant à une cycloïde de vecteur de propagation  $\mathbf{q}_1 = [\delta, 0, -\delta]$ . Deux autres paires de satellites (en blanc) apparaissent en présence de domaines antiferromagnétiques correspondants aux cycloïdes  $\mathbf{q}_2 = [0, \delta, -\delta]$  et  $\mathbf{q}_3 = [-\delta, \delta, 0]$  qui appartiennent à l'étoile des vecteurs de propagation  $\mathbf{k}_6$  dans le système hexagonal de la référence 15.

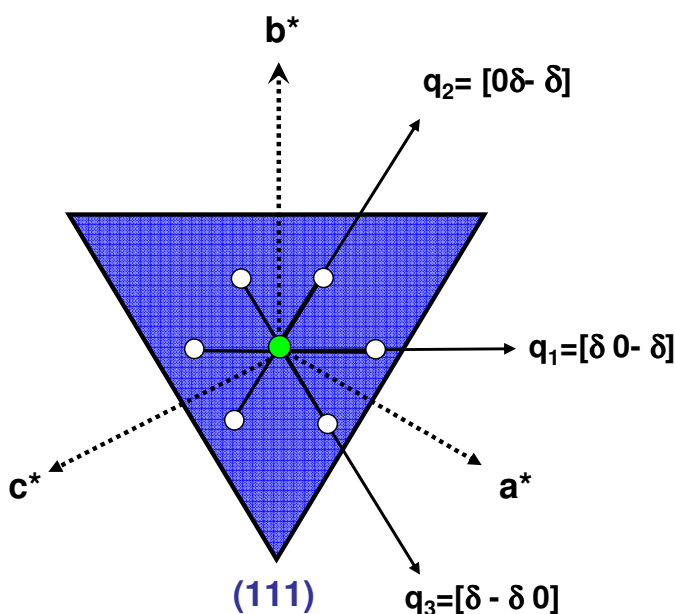


Figure 15 : Représentation des six satellites possibles autour de chaque raie magnétique correspondant aux deux pics à  $+\mathbf{q}$  et  $-\mathbf{q}$  dans les 3 directions de propagation possibles de la cycloïde dans le système pseudo-cubique.

**Scan dans le réseau réciproque autour de la raie magnétique (1/2,-1/2,1/2)**

La figure 16-a montre un scan en réseau réciproque dans le plan (111) autour de la raie purement magnétique (1/2,-1/2,1/2) (la plus intense raie magnétique). Les unités sont données en coordonnées réduites dans la maille pseudo-cubique. On peut voir un dédoublement de la tache montrant les satellites de diffraction à  $+\mathbf{q}$  et à  $-\mathbf{q}$ . Seuls deux satellites sur les six sont présents dans le monocristal vierge de BiFeO<sub>3</sub>. Ces satellites sont caractérisés par le vecteur de propagation dans la direction [10-1].

La figure 16-b montre l'affinement en 2D réalisé à l'aide du programme Spectra Processor (développé par F.Ott au Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay). L'affinement a été effectué à partir de la somme de deux fonctions gaussiennes en tenant compte de la résolution, meilleure selon l'axe horizontal, tel qu'on peut le voir sur la tache nucléaire (001) de la figure 16-a.

La figure 17-a montre la résolution instrumentale à partir d'un scan dans le réseau réciproque autour de la tache de diffraction nucléaire (001). Comme on peut le voir sur la figure 17-a, la résolution horizontale est meilleure que la résolution verticale. La figure 17-b montre l'affinement en 2D à l'aide d'une fonction gaussienne (Programme Spectra Processor). Le résultat de l'affinement donne une largeur à mi-hauteur de cette tache en coordonnées réduite dans la maille hexagonale, que nous avons réinjectée dans l'affinement de la raie magnétique (1/2,-1/2,1/2) (Figure 16-b).

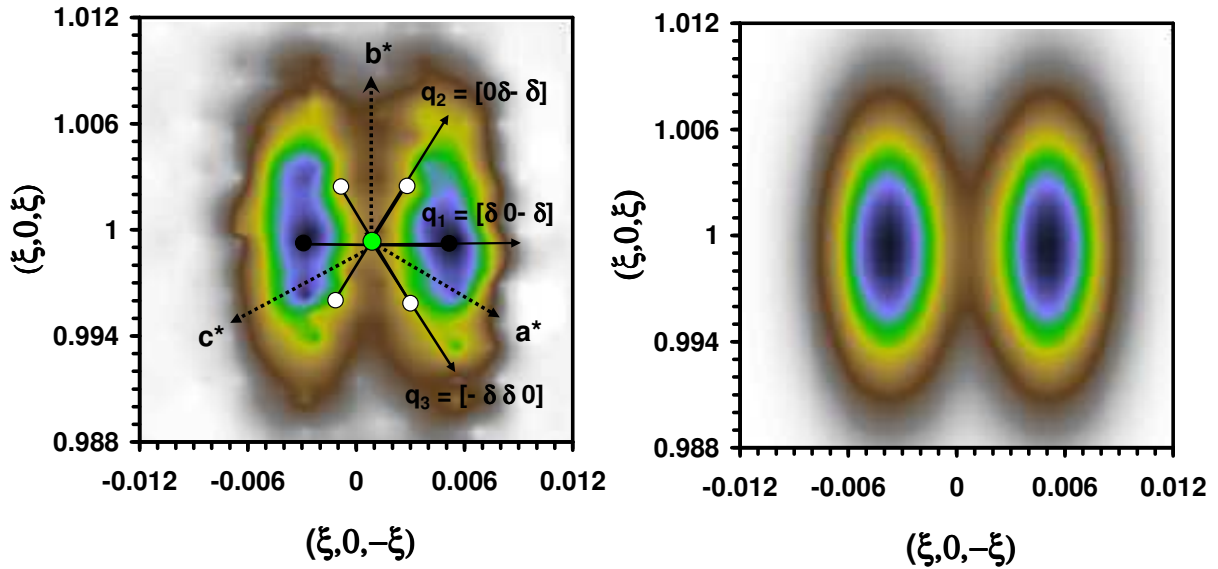


Figure 16 : (a) Scan dans le réseau réciproque dans le plan (111) autour de la raie magnétique (1/2,-1/2,1/2). Les unités sont données en coordonnées réduites dans la maille hexagonale. L'intensité magnétique est donnée par l'échelle de couleur à droite de la figure. Seuls deux satellites sur six sont présents dans le cristal dans la direction [10-1] (cercles en noir). Les cercles en blanc montrent les positions théoriques des 4 autres satellites pour un cristal multidomaine magnétique.

(b) Simulation numérique 2D de la raie magnétique (1/2,-1/2,1/2) en considérant la somme de deux fonctions gaussiennes et en tenant compte de la résolution, meilleure selon l'axe horizontal.

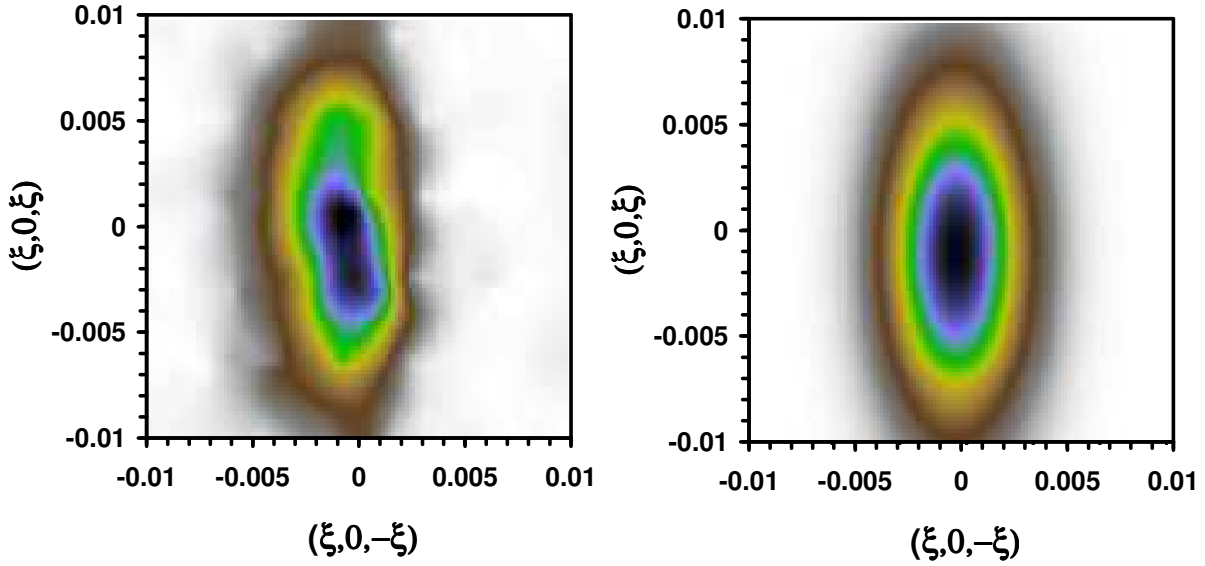


Figure 17 : (a) Scan dans le réseau réciproque dans le plan (111) autour de la raie nucléaire (001) montrant la résolution instrumentale. Les unités sont données en coordonnées réduites dans la maille hexagonale. L'intensité magnétique est donnée par l'échelle de couleur à droite de la figure.

(b) Simulation numérique 2D de la raie nucléaire (001) à l'aide d'une fonction gaussienne.

Le monocristal étudié ne semble présenter qu'un seul domaine magnétique avec une direction [10-1] de la cycloïde. Le monocristal vierge de BiFeO<sub>3</sub> est donc monodomaine du point de vue électrique et magnétique, ce qui le rend très intéressant pour l'étude du couplage magnétoélectrique qui suit.

L'affinement des intensités montré sur la figure 16-b donne accès à l'espacement entre les deux pics (égal à 2 fois la norme du vecteur  $\mathbf{q}$ ), et donc à la période de la cycloïde :

$$|\mathbf{q}| = 0.00156(5.10^{-5}) \text{ \AA}^{-1} \text{ d'où } \lambda_c \sim 641(40) \text{ \AA}$$

Ce résultat est en parfait accord avec la structure magnétique en spirale cycloïdale proposée par I. Sosnowska par diffraction des neutrons sur poudre<sup>10</sup>.

Sur monocristal, nous n'observons qu'une seule des trois directions équivalentes par symétrie du vecteur de propagation dans le plan (111). Il s'agit du vecteur  $\mathbf{q}_1$  selon la direction [10-1]. Les intensités intégrées obtenues à partir de  $\omega$ -scans très larges autour de chaque raie magnétique nous permet de confirmer cette observation et de vérifier la circularité de la cycloïde.

### *Analyse qualitative des intensités intégrées autour de chaque raie magnétique*

Pour déterminer le plan de la cycloïde et vérifier sa circularité, les intensités intégrées obtenues à partir de  $\omega$ -scans très larges autour de 10 réflexions magnétiques ont été collectées à température ambiante à l'aide d'un faisceau de neutrons de longueur d'onde 2.345Å et d'un diffractomètre à 4 cercles. Les résultats complets d'affinement des intensités intégrées obtenus en utilisant le programme MAGLSQ seront présentés dans le paragraphe suivant.

Cependant, nous montrons dans ce paragraphe qu'à partir d'un calcul simple, il est possible de prévoir le plan de rotation de la cycloïde.

En calculant l'angle  $\psi$  entre chaque plan de diffraction et chacun des trois plans de rotation des moments magnétiques (déterminé à partir du produit vectoriel du vecteur polarisation  $\mathbf{P}_S$  avec l'un des trois vecteurs de propagation  $\mathbf{q}_1$ ,  $\mathbf{q}_2$  et  $\mathbf{q}_3$  de la cycloïde), il est possible de calculer les intensités pour chacune des trois directions de la cycloïde. En effet, l'intensité dépend de l'angle  $\psi$  de la manière suivante<sup>16</sup>:

$$I \sim (1 + \cos^2\psi)$$

Les intensités pour chaque raie magnétique sont répertoriées dans la table 2. On peut noter qu'elles sont en parfait accord avec celle calculées par Sosnowska et al. et compatibles avec trois modèles de structure<sup>11</sup>.

<b>Pics magnétiques</b>	<b><math>\mathbf{P}_S \wedge \mathbf{q}_1</math></b>	<b><math>\mathbf{P}_S \wedge \mathbf{q}_2</math></b>	<b><math>\mathbf{P}_S \wedge \mathbf{q}_3</math></b>	<b><math>I_{\text{obs}}</math></b>
<b>(1/2, -1/2, 1/2)</b>	<b>189</b>	122	122	<b>198(8)</b>
<b>(1/2, 1/2, 1/2)</b>	<b>100</b>	100	100	<b>99(6)</b>
<b>(-1/2, 1/2, 1/2)</b>	<b>122</b>	122	189	<b>116(6)</b>
<b>(1/2, 1/2, -1/2)</b>	<b>122</b>	189	122	<b>114(6)</b>
<b>(1/2, -3/2, 1/2)</b>	<b>113</b>	71	71	<b>111(11)</b>
<b>(3/2, -1/2, -1/2)</b>	<b>71</b>	71	113	<b>83(8)</b>
<b>(-1/2, -1/2, 3/2)</b>	<b>71</b>	113	71	<b>83(8)</b>
<b>(-1/2, -3/2, -1/2)</b>	<b>71</b>	61	61	<b>78(9)</b>
<b>(3/2, 1/2, 1/2)</b>	<b>61</b>	61	71	<b>52(6)</b>
<b>(1/2, 1/2, 3/2)</b>	<b>61</b>	71	61	<b>56(7)</b>

*Table 2 : Intensités calculées pour chaque raie magnétique avec chacun des trois plans de rotation de la cycloïde (déterminé à partir du produit vectoriel de  $\mathbf{P}_S$  et de  $\mathbf{q}$ ).*

La comparaison des intensités calculées avec les intensités observées montrent que le modèle d'une seule cycloïde présente dans le cristal dans la direction [10-1] décrit parfaitement les intensités observées. L'analyse montre que le plan de rotation des moments magnétiques est le plan (-12-1) contenant la polarisation  $\mathbf{P}_S$  et le vecteur de propagation  $\mathbf{q}_1$ . Ceci qui confirme que le cristal est monodomaine électrique mais également monodomaine magnétique, comme nous l'avons montré dans le paragraphe précédent.

### *Affinement de la cycloïde*

Un affinement de la structure magnétique à partir de ces 10 réflexions magnétiques a été effectué dans la maille hexagonale en utilisant le programme MAGLSQ de la Cambridge Crystallography Subroutine Library<sup>17</sup>.

Le premier affinement a été effectué en utilisant le modèle de la cycloïde circulaire proposé par I. Sosnowska. Dans ce modèle, l'axe majeur de la cycloïde  $\mathbf{M}_{\parallel}$  a été choisi parallèle à l'axe  $\mathbf{c}_{\text{hex}}^*$  et l'axe mineur  $\mathbf{M}_{\perp}$  dans la direction  $[110]_{\text{hex}}$  contenu dans le plan hexagonal ( $\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*$ ). Pour l'affinement, les composantes des vecteurs  $\mathbf{M}_{\parallel}$  et  $\mathbf{M}_{\perp}$  ont été pris égaux. Nous avons fait varier l'angle  $\phi$  entre l'axe mineur de modulation et l'axe  $\mathbf{a}_{\text{hex}}$  (voir Figure 18) autour de valeurs  $30^\circ$ ,  $150^\circ$  et  $270^\circ$ , correspondant aux trois directions de modulation possibles (de type  $\mathbf{a}^*+\mathbf{b}^*$ ) dans le système hexagonal.

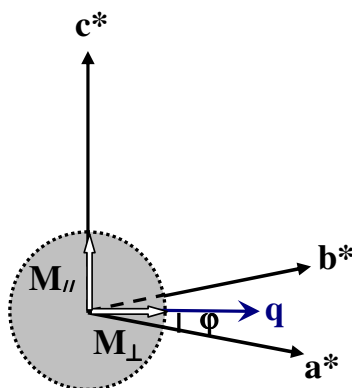


Figure 18 : Système de coordonnées polaires dans la maille hexagonale utilisé pour l'affinement de la structure magnétique de  $\text{BiFeO}_3$ .

Le résultat de l'affinement de 10 raies magnétiques pour le modèle de la cycloïde circulaire donne un facteur d'accord  $R_w(F) = 4.1 \%$ ,  $\chi^2 = 1.52$  avec les deux paramètres affinés suivants :

- $\mu = 4.17\mu_B/\text{Fer}$  avec un écart-type de  $\pm 0.2\mu_B/\text{Fer}$  (avec une contrainte de la circularité de la cycloïde)
- $\phi = 150^\circ$  avec un écart-type de  $\pm 2^\circ$  correspondant à la direction  $[-210]_{\text{hex}}$  (c'est à dire la direction  $[10-1]_{\text{cub}}$ )

Nous avons essayé d'affiner nos données en utilisant le modèle cycloïdal elliptique. Il s'avère qu'en introduisant un paramètre d'ellipticité de 20 %, cela dégrade très fortement le facteur d'accord :  $R_w(F) = 19\%$  et  $\chi^2 = 9.2$ . On peut noter aussi que le modèle d'onde de densité de spin a donné des facteurs d'accord très élevés :  $R_w(F) = 20 \%$  et  $\chi^2 = 11$ .

Ces résultats montrent donc que la rotation des moments magnétiques s'effectue bien dans le plan  $(1-10)_{\text{hex}}$  (ou bien  $(-12-1)_{\text{cub}}$ ) et que la cycloïde est parfaitement circulaire.



### c - Conclusion

En conclusion, la mesure par diffraction des neutrons sur monocristal nous permet d'une part, de confirmer le modèle proposé à partir des mesures faites par diffraction des neutrons sur poudre et d'autre part de montrer que le monocristal de BiFeO<sub>3</sub> monodomaine polaire est également monodomaine magnétique avec une cycloïde non déformée de vecteur de propagation suivant [10-1] (Figure 19). Comme on peut le voir sur la figure, sur laquelle le plan de la plaquette (010) est représenté en rouge, la seule cycloïde présente dans notre cristal tourne dans le plan (-12-1) avec un vecteur de propagation  $\mathbf{q}_1$  parallèle à la direction [10-1].

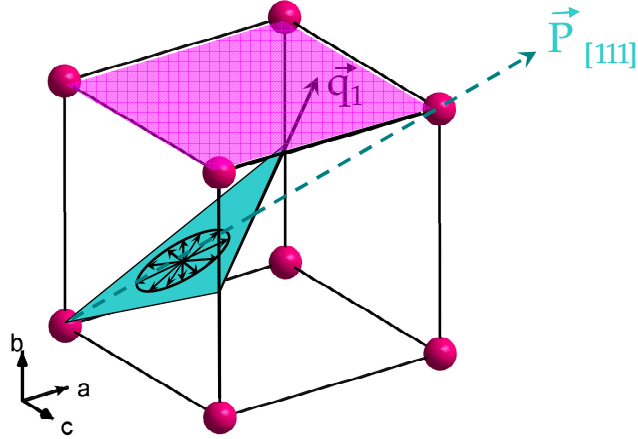


Figure 19 : Représentation dans le système pseudo-cubique de l'unique plan de rotation de la cycloïde dans le cristal de BiFeO<sub>3</sub> monodomaine ferroélectrique et magnétique. Le plan de rotation des moments magnétiques est le plan (-12-1) contenant la polarisation électrique  $\mathbf{P}_s$  et le vecteur de propagation  $\mathbf{q}_1$  parallèle au plan de la plaquette monocristalline en rouge sur le schéma.

#### Remarque :

Nous constatons donc que la cycloïde présente dans notre cristal possède un vecteur de propagation contenu dans le plan de la plaquette, c'est-à-dire perpendiculaire au champ dépolarisant. Peut-être cette condition explique-t-elle l'absence des quatre autres satellites?

Le champ dépolarisant existe dans le cas d'une surface finie telle qu'une plaquette monocristalline de BiFeO<sub>3</sub>. Dans le cas d'une plaque avec deux dimensions infinies par rapport à la troisième, le tenseur du champ dépolarisant  $\tilde{N}$  donne :

$$N_x=N_z=0 \text{ et } N_y=1 \text{ d'où } \mathbf{E}_d = -\mathbf{P}_y/\epsilon_0$$

Le champ  $\mathbf{E}_d$  est dirigé suivant [010] en sens opposé à la composante  $P_y$  de la polarisation spontanée  $\mathbf{P}_s$ . Il est donc perpendiculaire au plan de la plaquette (010) et donc perpendiculaire à la direction [10-1] de la cycloïde.



#### 4 - Etude magnétoélectrique

Cette étude préliminaire nous a permis de montrer qu'à l'état vierge, le cristal est monodomaine du point de vue ferroélectrique mais également magnétique. Compte-tenu de ce résultat, nous avons décidé d'appliquer un champ électrique et d'observer les éventuelles modifications de la structure en domaines aussi bien ferroélectriques que magnétiques.

##### a - Etude du couplage entre domaine magnétique et domaine ferroélectrique

###### *Application des électrodes*

Pour appliquer la tension, nous avons déposé deux fines couches de résine époxy à l'argent (Du Pont de Nemours 6838) polymérisée à  $200^\circ\text{C}$  sur les deux faces de la plaquette. Nous avons veillé à laisser vierge les bords des faces pour éviter tout court-circuit et claquage électrique dans l'air. Afin de relier les électrodes à la source de tension, nous avons utilisé du fil de cuivre de  $25\ \mu\text{m}$  d'épaisseur.

Dans ces conditions, le champ électrique est appliqué dans la direction  $[010]_{\text{cub}}$  perpendiculairement au plan de la plaquette  $(010)_{\text{cub}}$ . Pour surveiller la résistance de l'échantillon, nous avons utilisé un picoampèremètre Keithley servant également de source de tension.

###### *Série de mesure sous champ électrique*

L'étude par diffraction de neutrons sous champ électrique a consisté en deux séries de mesures que nous appellerons Cycle 1 et Cycle 2. Lors de l'application de la tension, nous avons surveillé les fluctuations du courant (sur le picoampèremètre) afin de repérer le retournement de la polarisation ; nous avons également suivi l'évolution en fonction de la tension appliquée de l'intensité au maximum du pic magnétique le plus intense ( $1/2$ ,  $-1/2$ ,  $1/2$ ). Ces deux précautions nous permettent de situer à quel endroit du cycle d'hystérésis électrique a lieu une éventuelle modification de la réponse magnétique.

**Cycle 1 :** Il s'agit de la première application du champ électrique. Nous avons dans un premier temps appliqué un champ électrique d'environ  $+25\text{kV/cm}$ , bien au-dessus du champ coercitif de l'ordre de  $12\text{kV/cm}$ . Aucun pic de courant n'a été mesuré, ni aucune modification de l'intensité du pic magnétique. Il semble donc que la tension appliquée soit de même signe que la polarisation initiale du monocristal monodomaine polaire. A cette étape, nous n'avons induit aucune modification de natures électrique et magnétique dans le cristal.

Nous avons donc inversé la polarité de la tension jusqu'à  $-15\text{ kV/cm}$  (aux alentours du champ coercitif) et mesuré un pic de courant sur le picoampèremètre dû au retournement de la polarisation. Au même moment, nous observons une chute brutale de l'intensité du pic magnétique (Figure 20). Pour figer cet état, nous avons coupé la tension.

Après le Cycle 1, l'histoire électrique du cristal est résumé par la séquence :  $+25\text{kV/cm}$ ,  $-15\text{kV/cm}$ , puis 0.

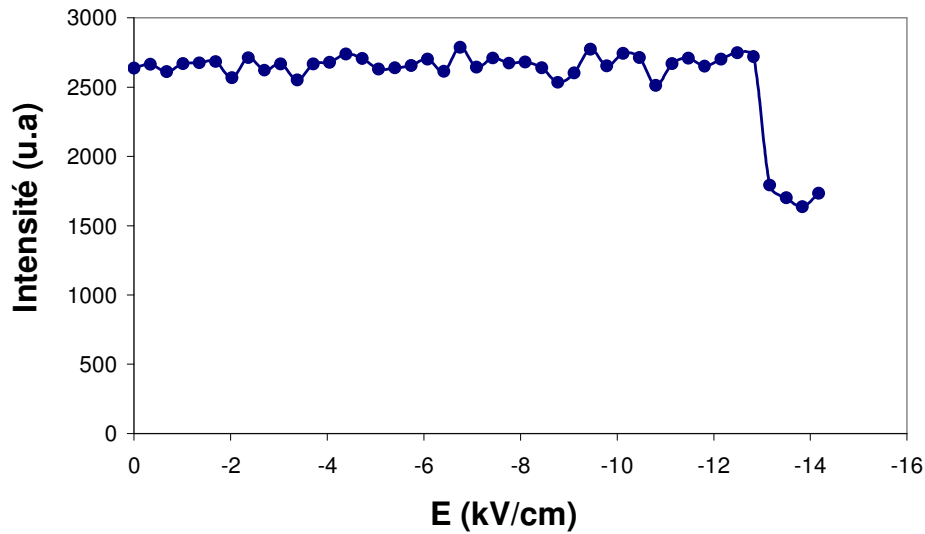


Figure 20 : Variation de l'intensité du pic magnétique le plus intense ( $1/2$ ,  $-1/2$ ,  $1/2$ ) en fonction de la tension continue négative appliquée. La chute brutale à partir de  $-12\text{kV/cm}$  correspond au champ coercitif.

**Cycle 2 :** Lors de la deuxième série de mesures, nous avons décidé d'inverser à nouveau la polarité jusqu'au champ coercitif positif. Nous avons donc appliqué  $+15\text{kV/cm}$ , la mesure d'un pic de courant nous a confirmé que nous avons atteint le champ coercitif.

Le but est soit d'atteindre un état bien dépolarisé avec un état multidomaine ferroélastique le plus aléatoire possible (si nous sommes dans la configuration du Cristal 1 du paragraphe lumière polarisée dans lequel aucun domaine ne présente une orientation favorable de la polarisation par rapport au champ électrique appliqué) soit de "repeupler" le domaine initial (si le cristal est dans la configuration du Cristal 2 du paragraphe lumière polarisée dans lequel deux domaines sont alternativement favorisés suivant la polarité du champ appliqué). Pour figer cet état, nous avons coupé la tension après un bref passage à  $-4\text{kV/cm}$ .

Après le Cycle 2, l'histoire électrique du cristal est résumé par la séquence :  $+15\text{kV/cm}$ ,  $-4\text{kV/cm}$  puis 0.

**Scan autour des raies nucléaires : mise en évidence de 2 domaines ferroélastiques**

- Un scan en  $\omega$ - $2\theta$  de la raie purement nucléaire (111) nous a permis de mettre en évidence une modification de l'axe du rhomboèdre [111] sous champ électrique (Figure 21).

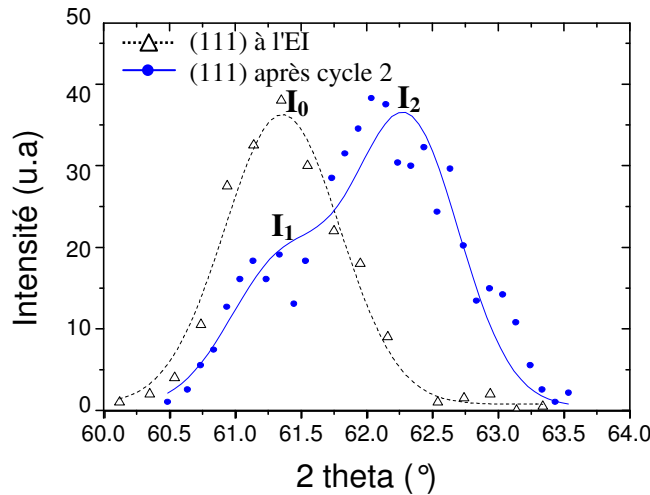


Figure 21 : Scan en  $\omega$ - $2\theta$  autour de la raie purement nucléaire (111) avant puis après l'application du champ électrique. Sur les points expérimentaux est superposée la simulation numérique à l'aide d'une fonction gaussienne.  $I_0$  est l'intensité du pic à l'état initial,  $I_1$  et  $I_2$  sont les intensités des deux pics issus du dédoublement après l'application du champ.

Avant l'application de la tension (en noir sur la figure 21), une raie (111) unique est mesurée à  $2\theta=61.35^\circ$  (d'intensité  $I_0$ ) correspondant à l'axe [111] du rhomboèdre (ou pseudo-cube). Ceci confirme que le monocristal à l'état initial (EI) présente un seul domaine ferroélectrique/ferroélastique (en noir sur la figure 25).

Après le cycle 2 (en bleu sur la figure 21), la raie nucléaire (111) à  $2\theta=61.35^\circ$  (d'intensité  $I_1$ ) se dédouble et fait apparaître une raie à plus grand angle  $2\theta=62.35^\circ$  (d'intensité  $I_2$ ) correspondant à une contraction de l'axe [111] de l'ordre de 0.9%. En effet, le retournement de la polarisation au champ coercitif s'accompagne d'une modification de l'axe [111] du rhomboèdre et conduit à la formation d'un domaine ferroélastique. Le dédoublement de la raie montre que le pic à  $2\theta=61.35^\circ$  est deux fois plus faible que le pic à  $2\theta=62.35^\circ$  ( $I_2/I_1 \sim 2$ ) conformément au rapport des intensités entre la raie nucléaire (111) et les trois raies équivalentes (1-11), (11-1) et (-111). En effet, la modification de l'axe [111] conduit à une différence notable des facteurs de structures entre la raie (111) de l'état initial et la raie (111) après le cycle 2. Ce rapport est proche de 2.

Ce dédoublement de la raie (111) qui correspond donc à la présence de deux longueurs de liaisons Bi-Bi dans la direction [111] montre qu'à l'issue du cycle 2, le domaine ferroélastique initial (Domaine I) n'a pas entièrement disparu mais coexiste avec le domaine créé (Domaine II). Le rapport des intensités entre l'état initial et l'état après le cycle 2 ( $I_0/I_1 \sim 2$ ) nous permet également d'estimer que le domaine initial restant après le cycle 2 représente environ la moitié du cristal.

- La contraction de l'axe  $[111]$  s'accompagne nécessairement de l'allongement d'un ou de plusieurs des 3 autres axes du pseudo-cube vers lesquels la polarisation bascule. Les scans en  $\omega$ - $2\theta$  autour de ces 3 autres axes révèlent effectivement qu'une seule des 3 directions subit une distortion (Figure 22).

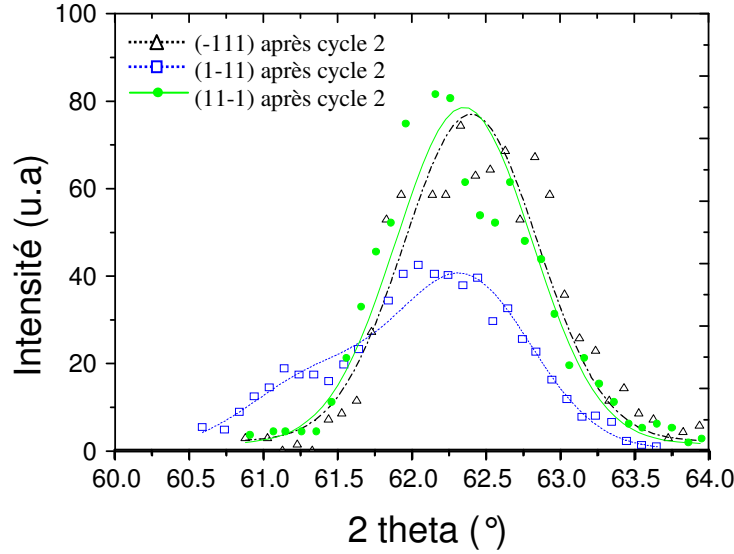


Figure 22: Scan en  $\omega$ - $2\theta$  autour des raies purement nucléaires  $(-111)$ ,  $(11-1)$  et  $(1-11)$  correspondant aux trois autres diagonales du cube, après l'application du champ électrique. Seule la raie  $(1-11)$  est dédoublée.

Seule la raie  $(1-11)$  se dédouble faisant apparaître une raie à plus petit angle  $2\theta = 61.35^\circ$  correspondant à l'étirement de l'axe  $[1-11]$  (en bleu sur la figure 22). Cette faible distortion de l'ordre de 0.9% coïncide avec le faible déplacement des atomes de Bi lors du retournement de la polarisation. Cette modification de l'axe du rhomboèdre de  $[111]$  vers  $[1-11]$  correspond à un retournement de la polarisation à  $71^\circ$ .

- Un scan en  $\omega$ - $2\theta$  autour des raies  $(001)$ ,  $(100)$  et  $(010)$  correspondant aux trois faces du pseudo-cube nous permet de déterminer le plan de macle reliant deux domaines ferroélastiques (Figure 23).

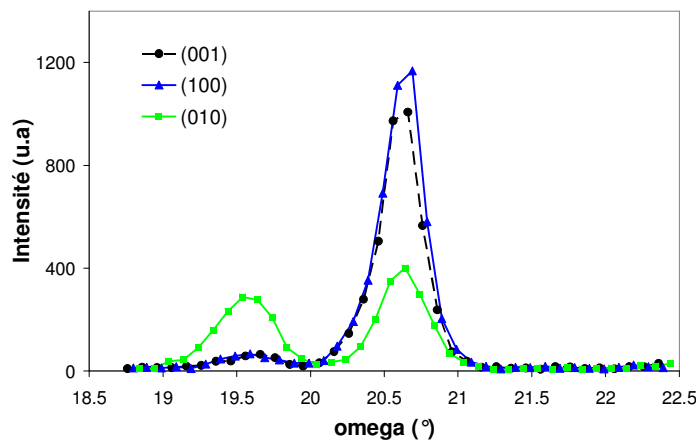


Figure 23 : Scan en  $\omega$ - $2\theta$  autour des raies  $(001)$ ,  $(100)$  et  $(010)$  correspondant aux faces du pseudo-cube. La figure confirme qu'il existe un unique plan de macle.

Seule la raie (010) est fortement dédoublée, montrant la présence de deux plans de diffraction non équivalents dans la direction de l'axe b. D'après cette observation et compte-tenu du retournement de la polarisation de l'axe [111] vers l'axe [1-11], le plan de macle est nécessairement le plan (101), en bleu sur les figures 24 et 25. Le léger dédoublement suivant les deux autres plans (100) et (001) montre qu'environ 10% du cristal présente une autre forme de maillage.

Ces mesures nous permettent de conclure quant à la nature des domaines ferroélastiques présents à l'issu du cycle 2. Il s'agit de deux domaines ferroélastiques image l'un de l'autre par rapport au plan (101) et dans lesquels les polarisations, orientées suivant les directions [111] et [1-11], font un angle de  $71^\circ$  (Figures 24 et 25). Ceci montre que le cristal possède les propriétés du cristal 2 du paragraphe lumière polarisée.

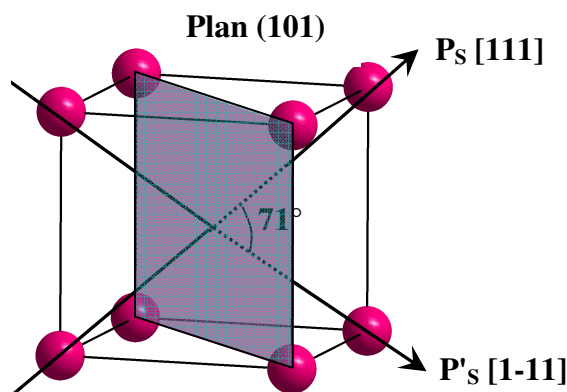


Figure 24 : Maillage sous champ électrique dans le système pseudo-cubique lors du basculement de la polarisation de  $71^\circ$ . Le plan miroir (entre deux domaines ferroélastiques et non ferroélectriques) est le plan (101).

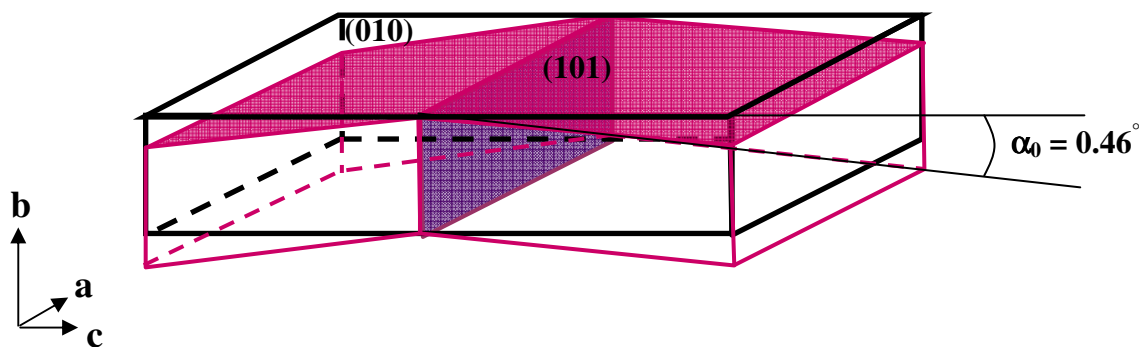


Figure 25 : Schéma du basculement du plan de la plaquette suite au maillage sous champ électrique. Avant l'application du champ électrique, le cristal est monodomaine ferroélectrique/ferroélastique (en noir sur la figure). Après l'application du champ, le cristal se macle en deux domaines ferroélastiques selon le plan (101) (en bleu).

Lors du premier retournement de la polarisation à -55V, le maillage du cristal conduit à un léger basculement du plan de la plaquette (Figure 25) qui explique la chute brutale de l'intensité diffractée observée sur la figure 20. C'est pourquoi il est nécessaire à cette étape de refaire une matrice d'orientation. L'axe [111] dans cette nouvelle maille est une moyenne des deux axes [111] des deux mailles rhomboédriques ferroélastiques. La suite de l'étude par diffraction des neutrons se fera dans cette nouvelle matrice moyenne.

**Scans autour des raies magnétiques : mise en évidence de 2 domaines magnétiques**

Afin d'étudier l'influence du champ électrique sur la structure magnétique cycloïdale de BiFeO<sub>3</sub>, nous avons étudié les modifications des raies magnétiques entre l'état initial et l'état après le cycle 2.

La table 3 qui regroupe les intensités observées à l'état vierge et à l'état "électrisé" montre une modification des intensités des raies purement magnétiques après l'application de champs électriques successifs. Cette redistribution des intensités met en évidence une première signature du couplage magnétoélectrique.

<b>Raies magnétiques</b>	<b>I<sub>obs</sub> (Etat Initial)</b>	<b>I<sub>obs</sub> (après Cycle 2)</b>
<b>(1/2, -1/2, 1/2)</b>	<b>198(8)</b>	<b>158(7)</b>
<b>(1/2, 1/2, 1/2)</b>	<b>99(6)</b>	<b>145(6)</b>
<b>(-1/2, 1/2, 1/2)</b>	<b>116(6)</b>	<b>120(8)</b>
<b>(1/2, 1/2, -1/2)</b>	<b>114(6)</b>	<b>112(10)</b>

*Table 3 : Comparaison des intensités observées avant l'application du champ électrique (Etat Initial) puis après l'application du champ (après Cycle 2).*

Par hypothèse, nous considérons que la polarisation, lorsqu'elle bascule de l'axe [111] vers l'axe [1-11], entraîne avec elle les plans des satellites autorisés par symétrie et par conséquent les plans de rotation des cycloïdes.

Rappelons qu'à chaque axe de polarisation, trois vecteurs de propagation sont associés. Pour le domaine I ( $\mathbf{P}_S // [111]$ ), les 3 vecteurs de propagation correspondants sont  $\mathbf{q}_1=(\delta \ 0 \ -\delta)$ ,  $\mathbf{q}_2=(-\delta \ \delta \ 0)$  et  $\mathbf{q}_3=(0 \ -\delta \ \delta)$  contenus dans le plan (111) (voir figure 26) alors que pour le domaine II ( $\mathbf{P}'_S // [1-11]$ ) les 3 vecteurs de propagation correspondants sont  $\mathbf{q}_1=(\delta \ 0 \ -\delta)$ ,  $\mathbf{q}'_2=(\delta \ \delta \ 0)$  et  $\mathbf{q}'_3=(0 \ \delta \ \delta)$  contenus dans le plan (1-11) (voir figure 26). On peut noter que dans la maille pseudo-cubique, le satellite magnétique  $(\delta \ 0 \ -\delta)$  est commun pour les deux domaines ferroélectriques. Ceci montre que la transformation magnétique qui accompagne le changement de polarisation peut se réaliser avec ou sans changement de vecteur de modulation. Par contre cette transformation doit être accompagnée par la réorientation du plan de la cycloïde. En effet, le plan de la cycloïde, défini comme le produit vectoriel entre la polarisation spontanée  $\mathbf{P}_S$  et le vecteur de propagation, se trouve obligatoirement modifié.

En résumé, la maille pseudo-cubique possède seulement 8 vecteurs de propagation dans les directions de type {110} et 12 plans de rotation de cycloïde de type {112}.

Nous montrons qu'en calculant les intensités à partir de l'angle entre chaque plan de diffraction et chaque plan de rotation de la cycloïde et en les comparant avec les intensités observés, nous pouvons déduire le plan de rotation des moments magnétiques dans le domaine II. La direction de propagation de la cycloïde dans ce domaine est contenue dans ce plan et par hypothèse, perpendiculaire à la direction de polarisation [1-1].

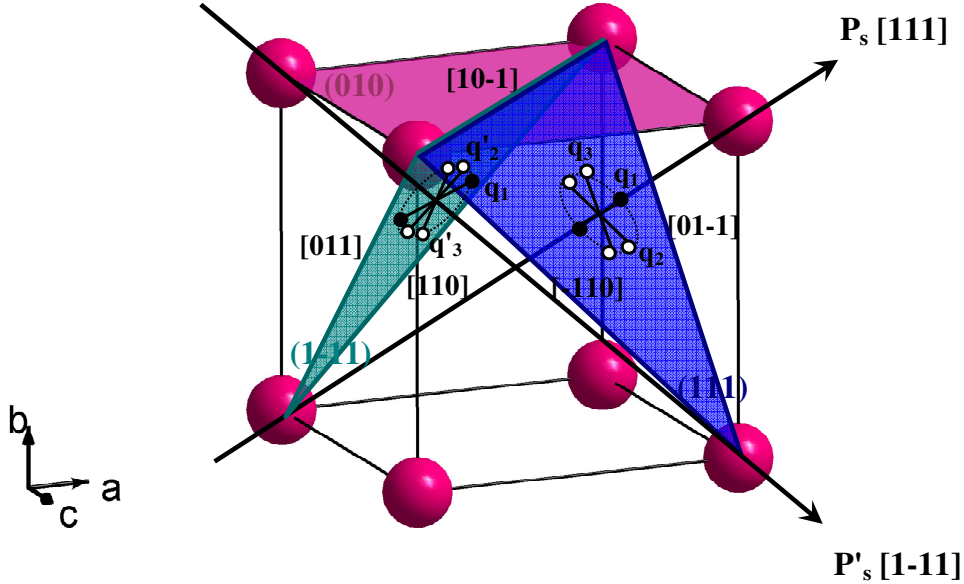


Figure 26 : Plans contenant les 6 satellites théoriques quand  $P_S$  est le long de l'axe [111] et quand  $P'_S$  est le long de l'axe [1-1] dans l'hypothèse où la polarisation spontanée est perpendiculaire aux vecteurs de propagation de la cycloïde magnétique.

Comme dans le paragraphe précédent, nous avons calculé l'angle  $\psi$  entre chaque plan de diffraction et chacun des trois plans possibles de rotation des moments magnétiques du domaine II. Nous en avons déduit les intensités pour chacune des trois directions de la cycloïde du domaine II (Table 4).

Raies magnétiques	$P_S \wedge q_1$	$P'_S \wedge q_1$	$P'_S \wedge q'_2$	$P'_S \wedge q'_3$	$I_{obs}$
$(1/2, -1/2, 1/2)$	189	100	100	100	158(7)
$(1/2, 1/2, 1/2)$	100	122	189	122	145(6)
$(-1/2, 1/2, 1/2)$	122	189	122	122	120(8)
$(1/2, 1/2, -1/2)$	122	122	122	189	112(10)
	1	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$	
	$\alpha$	$\beta$			

Table 4 : Intensités calculées pour chaque raie magnétique avec le plan de rotation de la cycloïde du domaine I et avec chacun des trois plans de rotation de la cycloïde du domaine II.

Comme nous l'avons montré dans le paragraphe précédent à partir des mesures faites sur les raies nucléaires, le domaine initial occupe environ la moitié du volume du cristal après le cycle 2. En affectant un coefficient  $\alpha$  sur l'intensité du domaine I,  $\beta$  sur l'intensité du domaine II et des coefficients  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\varepsilon$  sur les intensités des trois cycloïdes dans ce domaine, il est possible d'affiner les intensités en ajustant le volume des différents domaines. Le résultat de l'affinement est présenté dans la table 5.

Ceci confirme d'une part que le domaine initial représente environ la moitié du volume du cristal et montre d'autre part que le plan de rotation de la cycloïde dans le domaine II est le plan (121), incliné de 71 ° avec le plan de la cycloïde initiale (-12-1). Nous pouvons en déduire que le vecteur de propagation dans le domaine II est le vecteur  $\mathbf{q}_1$  parallèle à l'axe [-101]. Cette analyse (un peu simpliste) à partir des intensités intégrées montre que l'ordre magnétique dans les deux domaines ferroélectriques de polarisations différentes est caractérisé par la même direction de propagation [10-1] mais que le plan de rotation de la cycloïde a pivoté de l'angle de 71° (Figure 27). Il en résulte qu'environ la moitié du cristal possède un plan de cycloïde (-12-1), l'autre moitié possède un plan de cycloïde (121).

<b>Raies magnétiques</b>	<b>I<sub>calc</sub></b>	<b>I<sub>obs</sub></b>
<b>(1/2, -1/2, 1/2)</b>	<b>150</b>	<b>158(7)</b>
<b>(1/2, 1/2, 1/2)</b>	<b>139</b>	<b>145(6)</b>
<b>(-1/2, 1/2, 1/2)</b>	<b>122</b>	<b>120(8)</b>
<b>(1/2, 1/2, -1/2)</b>	<b>122</b>	<b>112(10)</b>

Table 5 : Comparaison des intensités observées et des intensités calculées à l'aide des coefficients  $\alpha = 0.56$ ,  $\beta = 0.44$ ,  $\gamma = 0$ ,  $\delta = 1$ , et  $\varepsilon = 0$  déterminés après affinement.

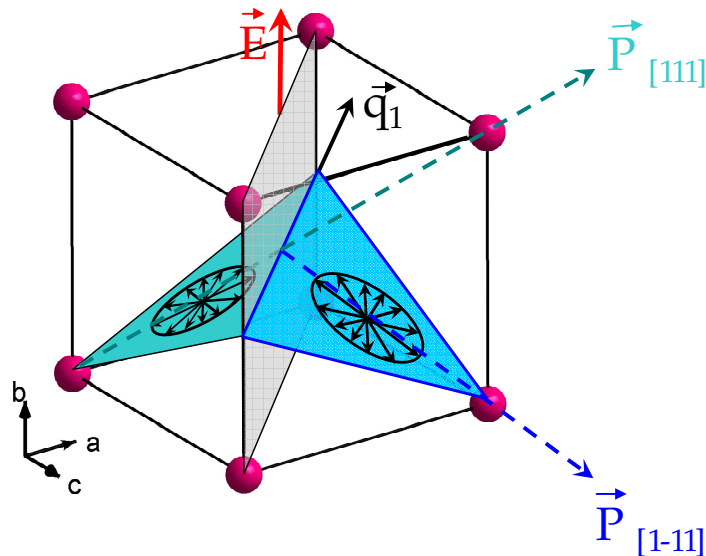


Figure 27 : Orientation du plan de la cycloïde dans le domaine initial (plan de rotation (-12-1)) et dans le domaine où la polarisation est dans la direction [1-11] (plan de rotation (121)). Le plan de rotation de la cycloïde (défini par  $P_s \wedge [10-1]$ ) a pivoté de 71° alors que le vecteur de propagation est resté inchangé.



**Scan dans le réseau réciproque autour de la raie magnétique  $(1/2, -1/2, 1/2)$**

Rappelons qu'avant l'application du champ électrique, le scan dans l'espace réciproque autour de la raie  $(1/2, -1/2, 1/2)$  faisait apparaître deux taches correspondant aux deux satellites dans la direction  $[10-1]$  prouvant l'existence d'un unique domaine magnétique. Après le cycle 2, le même scan fait apparaître un dédoublement de ces deux taches dans la direction  $\mathbf{b}^*$ , soit la présence de quatre taches de diffraction (Figure 28).

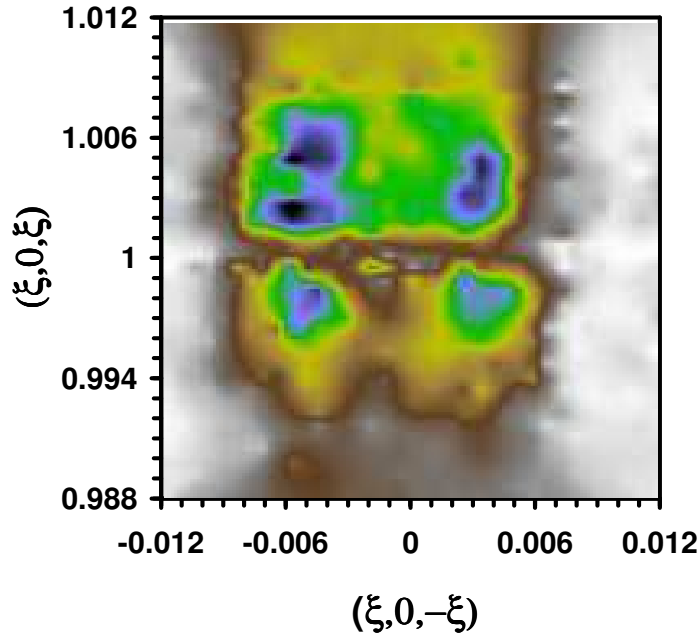


Figure 28 : Scan dans le réseau réciproque du plan  $(111)$  autour de la raie magnétique  $(1/2, -1/2, 1/2)$  après le cycle 2 sous champ électrique. La figure montre quatre taches de diffraction. Les unités sont données en coordonnées réduites dans la maille hexagonale. L'intensité magnétique est donnée par l'échelle de couleur à droite de la figure.

Afin de déterminer les vecteurs de propagation sur cette image, nous avons tracé les positions théoriques des points de réseaux réciproques dans le plan  $(111)$  pour tous les types de retournement de la polarisation sous champ électrique, c'est-à-dire  $71^\circ$  (Figure 29-a) mais aussi  $109^\circ$  (Figure 29-b). En effet, pour chaque retournement de la polarisation, la maille subit une distorsion puisque l'axe du rhomboèdre est modifié et à chacune de ces distorsions correspond une position dans le réseau réciproque du domaine I.

Sur la figure 29, on peut également voir l'orientation des six satellites magnétiques autorisés autour de chaque position en considérant que le plan des satellites reste perpendiculaire à la polarisation. Les deux satellites correspondant à la direction de la cycloïde contenue dans le plan de la plaquette sont représentés par des cercles noirs.

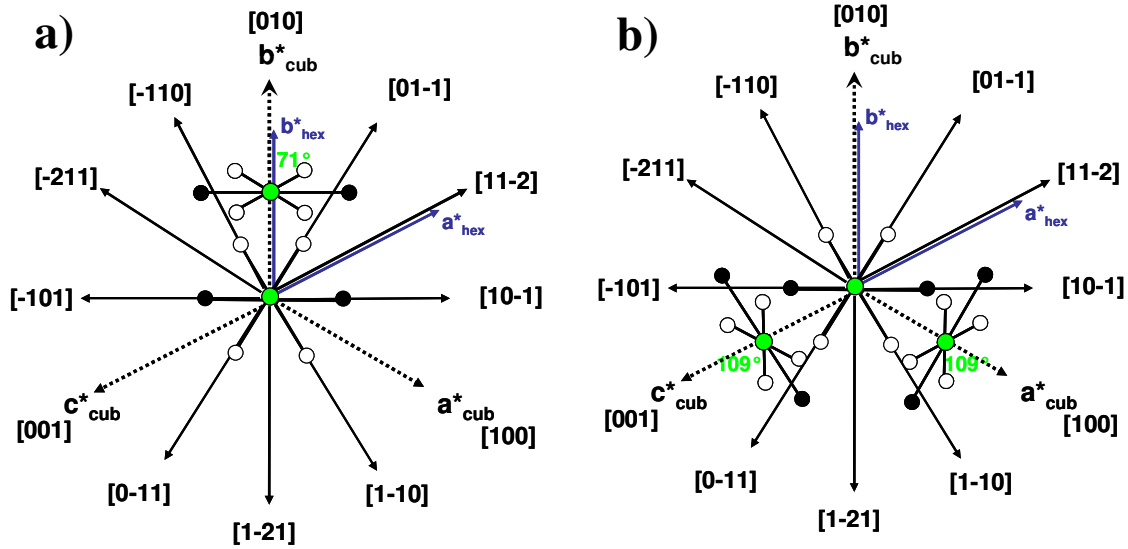


Figure 29 : Positions théoriques des points de réseaux réciproques dans le plan (111 (cercles verts) pour un retournement de la polarisation de  $71^\circ$  (a) et  $109^\circ$  (b). Les six satellites magnétiques autour de chaque position sont aussi indiquées (cercles blancs et noirs). En noirs, sont spécifiés les satellites contenus dans le plan de la plaquette.

Les figures 29-a et 29-b présentent toutes les possibilités d'orientation de la cycloïde après l'application du champ électrique. Comme nous l'avons montré à partir de notre étude sur les raies nucléaires, c'est la figure 29-a, correspondant à l'existence d'un domaine où la polarisation est à  $71^\circ$ , qui doit être comparée aux quatre taches du scan de la raie  $(1/2, -1/2, 1/2)$  (Figure 28). La superposition des deux figures fait apparaître deux satellites dans la direction  $[10-1]$  autour des deux positions correspondant aux domaines I et II. Les deux satellites du bas proviennent du domaine initial (I) tandis que les deux du haut proviennent du domaine II.

Ceci confirme nos conclusions à partir des intensités intégrées, à savoir la direction de propagation de la cycloïde dans le domaine II est la même que dans le domaine I. On peut noter aussi que la distance entre les satellites dans la direction  $[10-1]$  n'est pas modifiée, ce qui montre que la période de cycloïde dans le domaine II est également de  $640(20) \text{ \AA}$ .

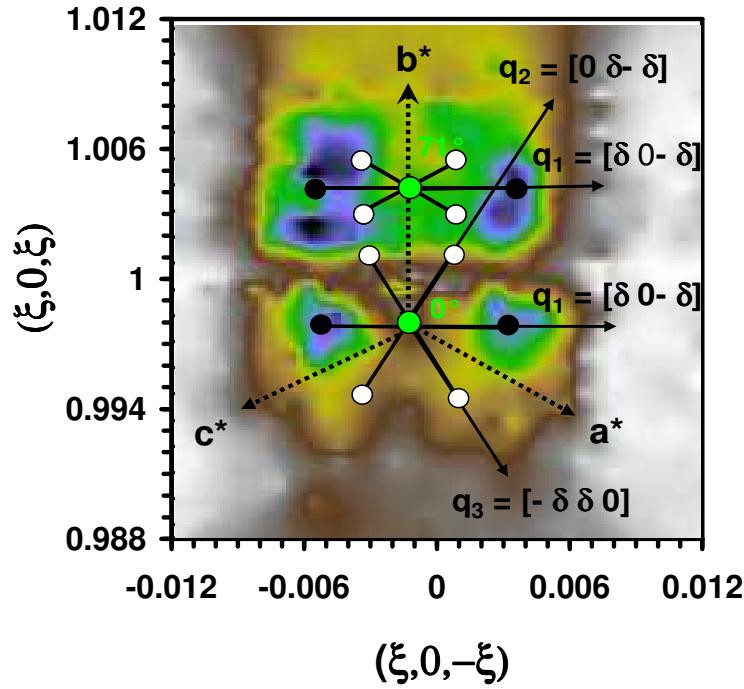


Figure 30 : Superposition des figures 28 et 29-a. On peut voir les positions théoriques des points de réseaux réciproques pour les domaines I et II (cercles verts). Les satellites magnétiques correspondants sont aussi indiquées (cercles noirs pour les satellites observés et blancs pour les satellites absents).

### b - Conclusion

L'étude par diffraction des neutrons sur un monocristal de BiFeO<sub>3</sub> monodomaine électrique et magnétique nous a permis de confirmer la structure magnétique proposée par I. Sosnowska et al.<sup>10</sup>. Il s'agit d'une structure antiferromagnétique avec une organisation en spirale cycloïdale des moments magnétiques du Fe<sup>3+</sup> qui tournent dans le plan de rotation de type {121}. La valeur du moment magnétique est homogène (environ 4  $\mu_B$ /Fe) confirmant la circularité de la cycloïde de période 640(20) Å et dont le vecteur de propagation est dirigé suivant une direction de type {101} (diagonale d'une face de cube)

L'étude sous champ électrique nous a permis de mettre en évidence un couplage entre domaine magnétique et domaine ferroélectrique/ferroélastique à température ambiante. En effet, nous avons montré qu'après application du champ électrique, le cristal est formé pour moitié du domaine initial (Domaine I) et pour l'autre moitié d'un domaine ferroélastique dans lequel la polarisation est à 71° de la polarisation initiale (Domaine II). Dans le domaine I, le vecteur de propagation et le plan de rotation des moments ne sont pas modifiés. Dans le domaine II, la direction de propagation est la même que dans le domaine I mais le plan de rotation est modifié. L'analyse des intensités intégrées et les scans dans le réseau réciproque montrent que le plan de rotation a basculé de 71°.

## Bibliographie

---

- <sup>1</sup> I.H. Ismailzade, R.M. Ismailov, A.I. Alekperov, F.M. Salaev, *Physica Status Solidi a*, **57**, 99 (1980)
- <sup>2</sup> C. Tabares-Munoz, J-P. Rivera, A. Bezings, A. Monnier, H. Schmid, *Japanese Journal of Applied Physics*, **24**, Supplément 24-2, 1051 (1985)
- <sup>3</sup> Yu. F. Popov, A.K. Zvezdin, G.P. Vorob'ev et al., *JETP Letters*, **57**, 69 (1993)
- <sup>4</sup> Yu. F. Popov, A.M. Kadomtseva, G.P. Vorob'ev, A.K. Zvezdin, *Ferroelectrics*, **162**, 135 (1994)
- <sup>5</sup> T. Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche, K. Lee, M. Barry, A. Doran, M.P. Cruz, Y.H. Chu, C. Ederer, N.A. Spaldin, R.R. Das, D.M. Kim, S.H. Baek, C.B. Eom, R. Ramesh, *Nature materials* **5**, 823 (2006)
- <sup>6</sup> A.M. Kadomtseva, A.K. Zvezdin, Yu.F. Popov, A.P. Pyatakov, G.P. Vorob'ev, *JETP Letters*, **79** N°11, 571 (2004)
- <sup>7</sup> Yu. F. Popov, A.M. Kadomtseva, A.K. Zvezdin et al., *Magnetoelectric Phenomena in Crystals*, Ed. by Manfred Fiebig, Kluwer Academic, Boston (2004)
- <sup>8</sup> M. Mostovoy, *Physical Review Letters*, **96**, 067601 (2006)
- <sup>9</sup> C. Tabares-Munoz, PhD thesis, N°2191, Université de Genève (1986)
- <sup>10</sup> I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, E. Steichele, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **15**, 4835 (1982)
- <sup>11</sup> R. Przenioslo, M. Regulski, I. Sosnowska, *Journal of The Physical Society of Japan*, **75**, N°8, 084718-1 (2006)
- <sup>12</sup> H. Katsura, N. Nagaosa, A.V Balatsky, *Physical Review Letters*, **95**, 057205 (2005)
- <sup>13</sup> A. Gukasov, A. Goujon, J.L. Meuriot, C. Person, G. Exil, G. Koskas, *Physica B : Physics of Condensed Matter*, **397**, Issue 1-2, 131 (2007)
- <sup>14</sup> F. Kubel, H. Schmid, *Acta Crystallographica B*, **46**, 698 (1990)
- <sup>15</sup> O. V. Kovalev. *Irreducible representations of the space groups*. Gordon and Breach, 1958
- <sup>16</sup> G.E. Bacon, *Neutron Diffraction 3rd edn*, Clarendon, Oxford, 1975
- <sup>17</sup> P. J. Brown et al., *Cambridge Crystallographic Library*, CCSL, RAL93-009 (1993)



## Conclusions et perspectives

Lors de ce travail de thèse, nous avons réussi à obtenir par une technique de croissance en flux des monocristaux de  $\text{BiFeO}_3$  stœchiométriques, millimétriques et de haute résistivité, idéaux pour effectuer des mesures électriques et à fortiori des mesures magnétoélectriques.

Nous avons pu mettre en évidence la ferroélectricité à température ambiante sur ces monocristaux de  $\text{BiFeO}_3$  grâce à différentes techniques qualitatives et quantitatives.

L'observation au microscope optique en lumière polarisée nous a permis de montrer qu'à l'issue de la synthèse, les cristaux sont majoritairement monodomains ferroélectriques/ferroélastiques. Nous avons adapté sur le microscope un dispositif nous permettant d'appliquer un champ électrique et ainsi d'observer la formation de domaines ferroélastiques, correspondant à des retournements de la polarisation de  $71^\circ$ ,  $109^\circ$  et  $180^\circ$ . Cette étude complétée par une attaque chimique au niveau des parois de domaines nous a permis de distinguer les domaines où la polarisation est à  $180^\circ$  de ceux où la polarisation est à  $71^\circ$  et  $109^\circ$ .

Par spectroscopie Raman sur un monocristal de  $\text{BiFeO}_3$ , nous avons mis en évidence et attribué les différents modes de vibration prévus par la théorie des groupes. Nous avons montré l'existence d'un mode de vibration interdit par symétrie dans un des domaines ferroélectriques. Une étude en spectroscopie Infra-Rouge est en cours pour compléter ces observations. L'application d'un champ électrique dans le dispositif Raman nous a permis d'étudier les modifications de ces modes de vibration. A température ambiante, seul le mode correspondant aux liaisons Bi-O est affecté et se manifeste par un déplacement de fréquence du mode de vibration.

L'étude de la ferroélectricité du composé  $\text{BiFeO}_3$  s'est poursuivie par la mise en évidence à température ambiante de cycle d'hystérésis électrique. Une mesure locale au microscope à piézoréponse (PFM) nous a permis d'estimer la valeur du champ coercitif. La polarisation électrique ainsi qu'une valeur plus précise du champ coercitif (environ 12 kV/cm) ont été déduites des cycles de polarisation, obtenus en mesurant les courants de polarisation en fonction de la tension appliquée. La polarisation spontanée à température ambiante obtenue est très large, plus de  $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , du même ordre de grandeur que celle prévue théoriquement et obtenue expérimentalement sur les couches minces. L'étude de l'évolution des cycles de polarisation en fonction du cyclage électrique a révélé une fatigue du cristal qui ne parvient pas à s'accommoder des tensions au niveau des parois de domaines ferroélastiques. Les contraintes imposées par l'électrode semblent également jouer un rôle important dans la formation des domaines ferroélastiques. La nature de l'électrode est donc un paramètre important et d'autres essais en utilisant des électrodes en or plus malléables sont envisagés.

La valeur de la température de Curie électrique du composé pur a été confirmée en combinant une étude par calorimétrie à balayage différentiel et une étude par diffraction des RX en température, elle est estimée à  $820^\circ\text{C}$  (1120K). Une estimation de la température de Curie du composé  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  est également prévue par la même méthode.

Les monocristaux de  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  synthétisés submillimétriques ne nous permettent pas d'effectuer des mesures électriques macroscopiques et par conséquent, d'estimer la polarisation électrique. Cependant des domaines ferroélectriques ont pu être écrits puis imaged au microscope à piézoréponse (PFM) confirmant la ferroélectricité à température ambiante du composé. La valeur du champ coercitif après la première polarisation est trop élevée pour être atteinte avec le dispositif actuel.

Les mesures magnétiques effectuées au magnétomètre SQUID ont permis de confirmer la structure antiferromagnétique des deux composés. De plus, nous avons montré que le composé  $\text{BiFeO}_3$  ne présente pas de moment ferromagnétique faible, confirmant une étude faite à partir de la symétrie du cristal. Le composé  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$  semble quant à lui présenter un moment ferromagnétique faible au-dessus de 30K. Nous avons déterminé la structure magnétique du composé par diffraction de neutrons sur poudre et avons montré que sa structure magnétique est comparable à celle du composé isostructural  $\text{DyFeO}_3$ .

L'étude des propriétés magnétiques de  $\text{BiFeO}_3$  a été approfondie par spectroscopie Mössbauer. L'étude nous a permis de confirmer les résultats obtenus en RMN du  $^{57}\text{Fe}$ . De même que sur le spectre RMN, nous observons une asymétrie du spectre Mössbauer. Celle-ci est interprétée à partir de l'anisotropie du champ hyperfin, probablement due à la présence de la structure magnétique cycloïdale de  $\text{BiFeO}_3$ . En comparant le spectre Mössbauer de  $\text{BiFeO}_3$  avec celui du composé  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ , nous avons vérifié que le spectre est symétrique et ainsi confirmer la disparition de la cycloïde.

Une étude magnétoélectrique a été menée sur les monocristaux de  $\text{BiFeO}_3$  à température ambiante. Les expériences effectuées au magnétomètre SQUID sous un champ électrique proche du champ coercitif n'ont montré aucune influence jusqu'à 1T du champ électrique sur la structure antiferromagnétique. Les mesures de cycles de polarisation sous champ magnétique montre que le champ coercitif et la polarisation électrique ne sont pas affectés par un champ magnétique de l'ordre de 1.2T. Enfin, la susceptibilité électrique sous un champ magnétique de 8T ne montre pas non plus de modification notable. Cependant, ces mesures méritent d'être poursuivies en améliorant certains points. D'abord, il faudrait envisager de refaire ces mesures avec des monocristaux plus résistifs ce qui devrait permettre l'application de champs électriques élevés. Des champs magnétiques plus élevés (et même intenses) devront également être appliqués pour accroître les chances d'observer un couplage entre l'ordre magnétique et l'ordre électrique. Les dernières mesures neutrons nous ont permis de déterminer l'orientation du plan de la cycloïde par rapport au plan de la plaquette monocristalline. Ceci permettra dorénavant d'orienter correctement le cristal par rapport aux champs magnétiques et électriques appliqués.

Enfin, nos récentes mesures par diffraction de neutrons sous champ électrique d'un monocristal de  $\text{BiFeO}_3$  (monodomaine électrique et magnétique) ont permis de mettre en évidence un couplage magnétoélectrique à température ambiante.

L'étude sans champ électrique appliqué nous a permis de confirmer la structure magnétique proposée par I. Sosnowska et al.. Il s'agit d'une structure antiferromagnétique avec une organisation en spirale cycloïdale des moments magnétiques du  $\text{Fe}^{3+}$ . Nous avons également montré que la cycloïde est circulaire, de période 640(20) Å et de vecteur de propagation dirigé suivant la diagonale d'une face de cube.

L'étude sous champ électrique nous a permis de montrer que si la période de la cycloïde n'est pas modifiée, en revanche, lorsque la polarisation est retournée à  $71^\circ$ , le plan de rotation de la cycloïde bascule lui aussi de  $71^\circ$ . Ceci révèle un couplage entre l'ordre magnétique et l'ordre ferroélectrique au niveau des parois de domaines.